



# Beiträge

zur

# Chemie der Nymphaeaceen.

Inaugural - Dissertation

Zur Erlangung des Grades

eines

**Magisters der Pharmacie**

verfasst

und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

**Wilhelm Grüning.**



Ordentliche Opponenten:

Mag. K. Mandelstam. — Docent Mag. E. Masing. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Druck von Schnakenburg's Buchdruckerei.

1881.

Gedruckt mit Genehmigung der Medicinischen Facultät.

Dorpat, den 19. November 1881.

Decan: Hoffmann.

No. 447.

(L. S.)

# MEINEN ELTERN

IN

# LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Zur feierlichen  
**MAGISTER-PROMOTION**

des Herrn

**Wilhelm Grüning,**

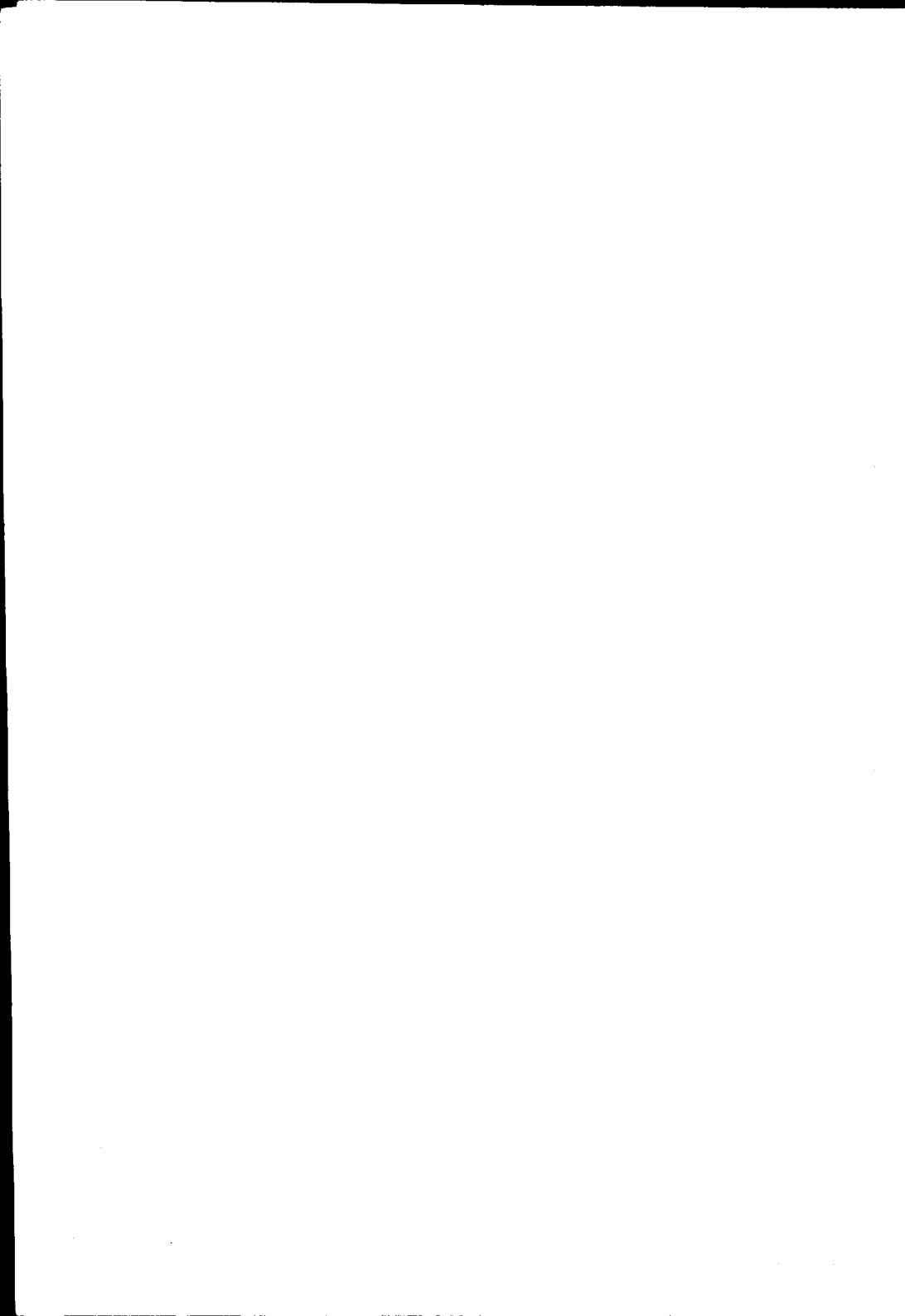
welche

Freitag, den 4. December 1881, Mittags um 12 Uhr,  
im grossen Hörsaal der Kaiserlichen Universität  
stattfinden wird,

laden ergebenst ein

Dorpat,  
im December 1881.

**Decan u. Mitglieder**  
der medicinischen Facultät.



Indem ich die nachfolgenden Blätter, welche die Resultate einer im hiesigen pharmaceutischen Institute ausgeführten Arbeit enthalten, der Oeffentlichkeit übergebe, kann ich nicht umhin, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dragendorff für die vielfache wissenschaftliche Anregung, welche ich durch ihn erfahren habe und für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen tief empfundenen Dank auszusprechen.



Die gelben und weissen Seerosen wurden früher und werden wohl noch jetzt in mehreren ihrer Theile öfters als Volks-Arzneimittel benutzt, ohne dass sie als solche allgemein Eingang gefunden hätten. Aus der Zahl der officinellen Gewächse, zu welchen man sie früher zählte, wurden sie schon am Anfange dieses Jahrhunderts gestrichen, dagegen erregte ihr Gehalt an Gerbsäure schon um dieselbe Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche sie als Ersatz für andere gerbstoffhaltige Materialien zum Färben empfahlen. Im Jahre 1821 veröffentlichte Morin <sup>1)</sup> eine Untersuchung der Rhizome der *Nymphaea alba*, die jedoch in neuerer Zeit nicht wiederholt wurde, auch keine Nachahmung in Bezug auf die anderen Theile der Pflanze, so wie auf die anderen Repräsentanten der Familie fand.

In seinem Aufsätze „über die Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen <sup>2)</sup>“ erwähnt Prof. Dr. Dragendorff eines von ihm aus der *Nymphaea alba* erhaltenen Al-

---

1) Journal de Pharmacie 1821. October p. 450.

2) Pharm. Zeitschrift für Russland. 1879. p. 514.

kaloides, mit welchem sich keine charakteristischen Reactionen beobachten liessen, indem er die weitere Verfolgung des Gegenstandes in Aussicht stellte.

Als ich Prof. Dr. Dragendorff um ein Thema zu einer Inaugural-Dissertation anging, schlug mir derselbe vor eine eingehende Untersuchung mit den bei uns vorkommenden Hauptrepräsentanten der Familie der Nymphaeaceen vorzunehmen, indem er mir zugleich in freundlichster Weise das Material, welches er zu diesem Zwecke hatte einsammeln lassen, zur Verfügung stellte. Dasselbe bestand in Wurzeln, Rhizomen und Samen der *Nymphaea alba*, so wie in Rhizomen und Samen des *Nuphar luteum*. Diese Materialien waren sämmtlich in ein und demselben Jahre im nördlichen Livland eingesammelt worden; ich habe sie hauptsächlich zu den quantitativen Analysen benutzt, dagegen mir die zur Darstellung der Alkaloide und Gerbsäuren nöthigen grösseren Mengen in den Sommerferien 1881, welche ich in Kurland zubrachte, daselbst verschafft.

Der grosse Wassergehalt der frischen Rhizome machte das Trocknen ohne Anwendung von Wärme unmöglich, da schon nach kurzer Zeit Schimmelbildung eintrat, sie wurden daher, in Scheiben geschnitten, der Temperatur von 40—50° im Trockenofen ausgesetzt. Das Trocknen der Samen konnte ohne Schwierigkeiten an der Luft vorgenommen werden.

## Ueber die Rhizome des *Nuphar luteum*.

Um ein Urtheil über die in den Rhizomen enthaltenen Bestandtheile zu erlangen, wurden dieselben einer successiven Behandlung mit Alcohol, Wasser, 1 pro mille Natronlauge, 1procentiger Salzsäure, Diastase und starker Natronlauge unterworfen, die dabei in Lösung gehenden Substanzen wurden folgendermaassen untersucht.

### A. Alcoholischer Auszug.

Der aus 650 g. durch 90procentigen Alcohol bereitete Auszug wurde unter Luftverdünnung bis zur dickflüssigen Consistenz eingeengt; der Rückstand successive mit Petroleumäther, Wasser und verdünnter Säure behandelt.

a. Der in Petroleumäther übergegangene Theil stellte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein Fett von dickflüssiger Consistenz und grüner Farbe dar. Es konnte mit Natronlauge leicht verseift werden, Ammoniak bildete beim Schütteln damit ein Liniment.

b. Der wässrige Auszug des in Petroleumäther unlöslichen Theiles gab mit Bleiacetat nur einen geringen Niederschlag, derselbe wurde noch feucht durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit vom Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs durch Einblasen von Luft befreit und mit Aether geschüttelt. Der Aether nahm dabei geringe Mengen Gallussäure auf, während

die von ihm abgetrennte wässrige Flüssigkeit durch Reactionen den Gehalt einer Eisen bläuenden, Leim fallenden Gerbsäure erkennen liess. Nach dem Eindampfen im luftverdünnten Raume und nachherigem Trocknen über Schwefelsäure hinterblieb eine braune Masse, die sich nun nicht mehr vollständig in Wasser löste. Ein in heissem Wasser löslicher Theil wurde beim Erkalten wieder abgeschieden, die kalt bereitete wässrige Lösung reagierte nur noch in geringem Grade gegen Leim.

In der vom Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit liess sich nach Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff und Verdrängen dieses durch Einblasen von Luft ausser einem Zucker, den ich nicht näher untersucht habe, ein Alkaloid nachweisen, welches durch Ammoniak gefällt wurde, jedoch nicht abfiltrirt werden konnte, da es durch die Poren der Filter hindurchging. Beim Schütteln mit Chloroform ging es vollständig in dieses über und wurde zum Zwecke der Reinigung aus dieser Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, letzteres dann durch Ammoniak alkalisch gemacht und das dadurch gefällte Alkaloid wieder wie vorher in die Chloroformlösung übergeführt. Nach dem Verdunsten derselben hinterblieb es als eine gelbbraun gefärbte, durchsichtige, amorphe, leicht zerreibliche Masse, die sich in verdünnten Säuren leicht löste und in dieser Lösung mit den für Alkaloide gebräuchlichen Reagentien, wie Kaliumchromat, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure, Kaliumtrijodid, Goldchlorid etc. Niederschläge gab. Die Lösung in Salzsäure entliess nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kalk die Säure vollständig, es hinterblieb dabei ein Körper welcher nicht mehr gegen Kaliumchromat und Pikrinsäure, wohl aber gegen Kaliumquecksilberjodid, Fröhdes Reagens etc. reagierte. Bei den Versuchen auffallende Farbenreactionen

mit der ursprünglichen Substanz zu erlangen wurden nur sehr mangelhafte Resultate erzielt. Am deutlichsten trat noch die Reaction mit conc. Schwefelsäure hervor, welche mit brauner Farbe löste. Schwefelsäure und Salpetersäure lösten gelb, chromsaures Kali und Schwefelsäure grün, Froehdes Reagens braun.

c. Aus den nun mit Petroleumäther und Wasser behandelten Rückständen des Alcoholextractes nahm Essigsäure noch durch Ammoniak fällbares Alkaloid auf. Dasselbe wurde zum Zwecke der Reinigung auf dem Filter gesammelt, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Magnesia und Glaspulver eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alcohol behandelt. Beim Versetzen der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser und Abdunstenlassen des Alcohols bei einer Temperatur von 40° schieden sich mikroskopisch kleine, schwach grün gefärbte Krystalle ab. Diese Form abgerechnet, verhielt sich das so dargestellte Alkaloid dem vorher beschriebenen ganz analog, löste man es in Chloroform und liess dasselbe abdunsten, so hinterblieb ein amorpher Körper, der keinerlei Unterscheidungsmerkmale von jenem wahrnehmen liess.

#### B. Wässriger Auszug.

Der aus den Rückständen von der Alcoholextraction dargestellte wässrige Auszug gab mit Alcohol nur geringe Ausscheidungen, dieselben waren stickstoffhaltig und bestanden wohl hauptsächlich aus Eiweiss. Sie lösten Kupferoxydhydrat weder vor noch nach dem Kochen mit Salzsäure.

Die filtrirte und vom Alcohol durch Destillation befreite Flüssigkeit gab mit Bleiacetat einen Niederschlag, dessen Menge die aus dem alkoholischen Auszuge erhaltene bei Weitem überstieg; der wie vorhin damit angestellte Versuch zur Darstellung der Gerbsäure ergab dieselben Resultate

Ein durch directe Extraction der Rhizome mit Wasser dargestellter Auszug unterschied sich kaum von dem beschriebenen, nur liess sich in ihm das Alkaloid nachweisen. Er nahm die Gerbsäure bis auf einen geringen, später durch Alcohol in Lösung gehenden Rest fast vollständig auf.

C. Behandlung mit Natronlauge. (1 : 1000).

Der aus den Rückständen von B. mit 1 pro mille Natronlauge bereitete Auszug liess bei Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction einen braunen Niederschlag fallen, welcher stickstoffhaltig war. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen bei 40° 3 g. Er enthielt dann noch 7,16 % Feuchtigkeit und 2,51 % Asche. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde er zum Theil in Zucker übergeführt

Zur Bestimmung der in ihm enthaltenen Eiweiss-substanzen wurden 0,7519 g. der bei 105° getrockneten Substanz nach der Methode Will-Varrentrap mit Natronkalk verbrannt, die Dämpfe in Salzsäure geleitet und in dem nach vollständigem Verdunsten der überschüssigen Säure erhaltenen Chlorammonium das Chlor durch  $\frac{1}{10}$  normal. Silberlösung bestimmt. Es wurden davon 8,4 cc. verbraucht, welche 0,01176 g. N. entsprechen. Berechnet man dieselben auf Eiweiss, so ergibt sich ein Gehalt daran von 9,78 %.

D. Behandlung mit Salzsäure (1 %).

Die Residua von der Natronlaugeextraction wurden nach dem Trocknen und Pulvern einen Tag mit einprocentiger Salzsäure macerirt, dann einmal schnell aufgekocht und filtrirt. Das Filtrat gab mit Alcohol fast schwarze Ausscheidungen, deren Farbe von Eisen herrührte und durch Waschen mit salzsäurehaltigem Alcohol beseitigt werden konnte. Der dabei erhaltene Körper war

farblos, stichstofffrei, enthielt 12,41<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Asche. Von dem Pararabin Reichardt's unterschied er sich dadurch, dass er sich durch Kochen mit 5procentiger Salzsäure in einen die Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker überführen liess.

#### E. Behandlung mit starker Natronlauge.

Die nun folgende Extraction mit 5procentiger Natronlauge wurde vorgenommen, nachdem die Rückstände von D. durch 4stündige Digestion mit Diastase bei 40<sup>o</sup> vollständig von der Stärke befreit waren. Der durch Glaswolle filtrirte Auszug opalisirte nach dem Neutralisiren mit Salzsäure stark, gab jedoch selbst nach mehrtägigem Stehen und Versetzen mit Alcohol nicht die geringsten Ausscheidungen. Es muss daher angenommen werden, dass ein dem Holzgummi Thomson's gleichartiger Körper hier nicht vorhanden ist.



### Quantitative Untersuchung :

#### I. Bestimmung der Feuchtigkeit und Asche.

a. 3,3922 g. verloren beim Trocknen bei 110<sup>o</sup> bis zum constanten Gewicht 0,3222 g. Feuchtigkeit = 9,79<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

4,600 g., ebenso getrocknet, verloren 0,4977 g. = 10,80<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Im Mittel **10,30<sup>o</sup>/<sub>o</sub>** Feuchtigkeit.

b. Der Trockenrückstand der ersten Wurzelportion hinterliess beim Verbrennen 0,1701 g. Asche = 5,01<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, derjenige der zweiten 0,2473 g. = 5,3761<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Im Mittel **5,19<sup>o</sup>/<sub>o</sub>** Asche.

Da das Schmelzen der Asche einen grossen Reichtum an Alkalien vermuthen liess, so wurde eine diesbezügliche Untersuchung vorgenommen. 0,9332 g. Asche gaben 0,5285 g. Alkalisulfate mit 0,2520 g. SO<sup>3</sup>. Es berechnen sich danach 4,63<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Na<sup>2</sup>O und 32,15<sup>o</sup>/<sub>o</sub> K<sup>2</sup>O.

## II. Bestimmung des Fettes und Harzes.

a. 2,8891 g. des fein gepulverten Rhizoms gaben beim Maceriren mit Petroleumaether an diesen 0,0222 g. Fett ab = **0,77** %.

b. Der Rückstand, mit Aether extrahirt, gab an denselben 0,0173 g. einer harzigen Substanz ab. = **0,60** %.

## III. Bestimmung der in Aether löslichen Substanzen.

a. 2,0309 g. verloren an Aether 0,0251 g. Oel und Harz, welche auch in Alcohol löslich waren = **1,24** %.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Menge der so erhaltenen Substanzen mit der durch Extraction mit Petroleumaether und Aether erhaltenen übereinstimmen sollte, statt dessen ist sie hier etwas grösser.

b. Der Rückstand, mit Alcohol macerirt, gab an denselben 0,1587 g. einer zum Theil auch in Wasser löslichen Substanz ab. = **6,83** %.

c. Aus der filtrirten wässrigen Lösung wurde durch Bleiacetat ein Niederschlag von 0,0650 g. erhalten, welcher nach dem Verbrennen mit Ammoniumnitrat 0,0319 g. Bleioxyd hinterliess. Nach Abzug derselben bleiben für organische Säuren 0,0331 g. = **1,63** %.

## IV. Bestimmung der in Alcohol löslichen Substanzen.

a. 5,7274 g. Substanz gaben nach achttägiger Maceration mit Alcohol an denselben 0,3755 g. ab = **6,56** %.

b. Dieselben wurden einen Tag mit 25 cc. Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat durch Nachwaschen des Rückstandes auf 50 cc. gebracht. 25 cc., eingedampft, hinterliessen 0,1045 g. Rückstand = **3,65** %. Nach Abzug derselben und der in II bestimmten 0,77 % Fett und

0,60 % in Aether löslicher Harze bleiben für in Alcohol lösliche, in Aether unlösliche Harzsubstanzen 1,54 %. Ich habe dieselben in der Tabelle als „in Aether unlösliches Harz und Phlobaphen“ bezeichnet, da letzteres in allen mir zur Untersuchung dienenden Objecten in mehr oder weniger beträchtlicher Menge nachgewiesen werden konnte.

c. Die übrigen 25 cc. des Filtrates wurden mit neutralem Bleiacetat gefällt, das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages betrug 0,0358 g. nach dem Verbrennen mit Ammoniumnitrat hinterliess er 0,0240 g. Bleioxyd. Danach berechnen sich für in Alcohol lösliche org. Säuren **0,41** %.

Man sollte erwarten, dass die Menge der so gefundenen org. Säuren grösser als die in III c. sein sollte, wo durch vorhergegangene Extraction mit Aether die darin löslichen Säuren entfernt waren, statt dessen beträgt sie nur den vierten Theil derselben.

d. Die Rückstände von der Maceration mit Alcohol wurden bis zur Erschöpfung mit Wasser extrahirt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen nach dem Eindampfen zur Trockne 0,6873 g. Rückstand = **12,00** %.

#### V. Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen.

a. 20,0057 g. des gepulverten Rhizoms wurden mit 400 cc. Wasser einen Tag bei Zimmertemperatur macerirt, dann unter Vermeidung einer Verdunstung filtrirt.

50 cc. hinterliessen, eingedampft, 0,4396 g. Trockensubstanz = **17,58** % in Wasser löslicher Substanzen.

b. Der Trockenrückstand hinterliess nach dem Verbrennen 0,0779 g. Asche = 1,92 %.

c. 100 cc. des Auszuges wurden mit dem dreifachen Volum Alcohol versetzt. Der Niederschlag wog nach dem

Trocknen auf dem Filter 1,0656 g. = **1,31%** Schleim und Eiweisssubstanzen.

d. Das Filtrat von c. wurde durch Abdampfen vom Alcohol befreit, durch Ersatz des damit verdunsteten Wassers wieder auf 100 cc. gebracht und mit neutralem Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wog nach dem Trocknen 0,4152 g., er hinterliess nach dem Verbrennen und Glühen im Porcellantiegel 0,2744 g. PbO. Danach berechnet sich die Gesamtmenge der organischen Säuren auf **2,81%**.

e. 50 cc. des Auszuges wurden wieder mit Alcohol versetzt, filtrirt und das durch Eindampfen wieder auf das ursprüngliche Volum gebrachte Filtrat mit Kupferacetat gefällt. Der gut getrocknete Niederschlag wog 0,1095 g. Nach dem Verbrennen hinterliess er 0,0527 g. Cu O., es bleiben demnach für Gerbsäure 0,0568 g. = **2,27%**. Rechnet man dieselben von den durch Fällen mit Bleiacetat ermittelten 2,81% ab, so bleiben für durch Kupferacetat nicht fällbare org. Säuren **0,54%** übrig

f. Das Filtrat von dem in d. erwähnten Bleiniederschlage wurde durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschusse befreit, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit nebst den Waschwässern durch Abdampfen wieder auf 100 cc. gebracht und die nun farblose Flüssigkeit zur Bestimmung des Zuckers verwandt. 10 cc. Fehling'scher Lösung verbrauchten zur Reduction 16,75 cc. davon, andere 10 cc. 17 cc., im Mittel 16,875 cc. = **5,93%** Glycose.

g. 50 cc. derselben Flüssigkeit wurden, mit soviel Salzsäure versetzt, dass der Gehalt daran 1% betrug, einige Minuten gekocht, darauf nach Ersatz des verdunsteten Wassers und Neutralisation mit Natronlauge abermals mit Fehling'scher Lösung titirt. 10 cc. derselben verbrauchten im Mittel aus 2 Versuchen 13,9 cc. = **7,20%**

Glycose. Es bleiben danach, falls die in Zucker übergeführte Substanz der Formel der Glycose entspricht, nach Abzug der in f. gefundenen 5,93 % für dieselbe 1,27 %, oder falls sie die Zusammensetzung der Saccharose besitzt, **1,21 %**.

h. Von den 17,58 % in Wasser löslichen Stoffen sind durch die beschriebenen Einzelbestimmungen 13,18 % untergebracht; es berechnen sich demnach als Substanzen, die sich der directen Bestimmung entzogen haben, **4,40 %**.

i. Der Rückstand von der Wassere extraction gab beim Behandeln mit Alcohol an denselben 0,1729 g. Trockensubstanz ab = 0,86 %. Die wässrige Lösung gab mit Bleiacetat nur ein geringen Niederschlag, dessen Gehalt an Gerbsäure 0,072 % der in Arbeit genommenen Substanz entsprach.

Bei allen von mir angestellten Versuchen haben sich bei verschiedener Reihenfolge der Extraction mit Wasser und Alcohol mehr oder weniger grosse Differenzen ergeben, die bei Nuphar derart eintraten, dass die Summe der bei vorangehender Alcohol- und nachfolgender Wassere extraction erhaltenen Mengen grösser als die bei umgekehrter Reihenfolge erhaltenen waren, während bei allen mit Nymphaea ausgeführten Bestimmungen das Entgegengesetzte eintrat. Da nun in Fällen, wie der vorliegende, die bei der zuletzt angewandten Reihenfolge nicht in Lösung gehenden Substanzen, deren Menge hier nur 0,12 % beträgt, später durch Natronlauge aufgenommen werden, so habe ich sie, um die Uebersicht in der Tabelle nicht zu stören, von den „in Natronlauge löslichen, durch Alcohol nicht fällbaren Substanzen“, wohin sie bei anderer Behandlung nicht gelangt wären, abgezogen.

## VI. Bestimmung der Metarabinsäure des Amylums und des Pararabins.

a. Die Hälfte des in V. i erhaltenen Extractionsrückstandes wurde mit 200 cc. 1 pro mille Natronlauge einen Tag macerirt. 50 cc. gaben nach dem Filtriren, Neutralisiren mit Essigsäure und Fällen mit Alcohol einen Niederschlag, dessen Gewicht nach dem Trocknen 0,0625 g. betrug = 2,50 %. Zieht man davon die in C. ermittelten, im Niederschlage enthaltenen 9,78 % Eiweiss ab, so berechnet sich nach Abrechnung von 0,07 % Asche, für in Natronlauge lösliches Eiweiss 0,24 %, Metarabinsäure **2,19%**.

b. Um die Menge der in Lösung gebliebenen Substanzen zu bestimmen, wurde das Filtrat von a. eingedampft und bei 100° C. getrocknet, der Rückstand wog 0,2572 g. Er hinterliess nach dem Verbrennen 0,0326 g.  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , woraus sich 0,0452 g. Natriumacetat berechnen. Nach Abzug dieser bleiben für in Natronlauge lösliche, durch Alcohol nicht fällbare Substanzen 0,2120 g. = 8,48 % und nach Abzug der in V. i erwähnten 0,12%, **8,36 %**.

Ich kann dabei die schon bei ähnlichen Analysen <sup>1)</sup> gemachte Erfahrung bestätigen, dass sich das Natriumacetat nicht aus der in Arbeit genommenen Menge Natronlauge berechnen lässt, sondern aus dem beim Glühen erhaltenen  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  berechnet werden muss. Im vorliegenden Falle sind statt 0,1025 g. Natriumacetat 0,0452 g. erhalten worden, ein Verhältniss, welches sich mit nur geringen Abweichungen bei fast allen andern von mir ausgeführten Bestimmungen wiederholt. Ferner konnte ich constatiren, dass zur Neutralisation des Auszuges nicht

1) Treffner, Beiträge zur Chemie der Laubmoose. Dissert. Dorpat 1881, pag. 22.

die ganze Menge der berechneten Essigsäure nöthig ist, dass also das NaHO Verbindungen mit den in der Pflanze vorkommenden Stoffen eingeht, die sich vorläufig noch der näheren Beurtheilung entziehen. Demnach habe ich die Menge des gefundenen kohlelsauren Natrons stets auf Natriumacetat berechnet, da diese Zahl der Wahrheit wohl am nächsten kommt.

c. Der in a erhaltene Extractionsrückstand wurde behufs Verkleisterung der Stärke mit 160 cc. Wasser einmal aufgeköcht und nach Ersatz des dabei verdunsteten Wassers mit einer kleinen Menge Diastase 4 Stunden lang der Temperatur von 40° C. ausgesetzt. Darauf wurden 100 cc. abfiltrirt und mit so viel Salzsäure, dass der Gehalt daran 4 % betrug, versetzt, 3 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Nach dem Neutralisiren mit Natronlauge und Versetzen mit Wasser bis zum ursprünglichen Volum wurde die Bestimmung des Zuckers mittelst Fehling'scher Solution vorgenommen. 10 cc. derselben verbrauchten im Mittel aus 3 Versuchen 3,85 cc., woraus sich der Gehalt an Stärke auf **18,70 %** berechnet.

d. Der nach der Behandlung mit Diastase gebliebene Rückstand wurde mit 100 cc. 1procentiger Salzsäure einen Tag macerirt, dann schnell aufgeköcht und filtrirt. 50 cc. des Filtrats gaben mit  $\text{NH}^3$  neutralisirt und durch Alcohol gefällt einen Niederschlag, dessen Gewicht nach dem Trocknen 0,2140 g. betrug. Nach Abzug der in ihm enthaltenen 0,0234 g. Asche bleiben für pararabinartige Substanz 0,1806 g. = **3,81 %**.

#### VII. Bestimmung des Stickstoffs.

Beim Verbrennen mit Natronkalk und Bestimmen des Chlors im resultirenden Chlorammonium wurden verbraucht bei 3,7542 g. in Arbeit genommener Substanz

17,2 cc.  $\frac{1}{10}$  normal Silberlösung = 0,6414 % N., bei anderen 2,0242 g. Substanz 9,2 cc. = 0,6363 % N., im Mittel 0,6385 %, welche **3,99** % Eiweiss entsprechen.

### VIII. Bestimmung des Zellstoffes und verwandter Substanzen.

a. Der Rückstand von VI a wog nach dem Trocknen bei 105° C. 3,3262 g., betrug demnach 33,26% der in Arbeit genommenen Substanz.

Die Hälfte, entsprechend 5 g. Originalsubstanz, wurde wieder fein gepulvert und mehrere Tage mit frisch bereitetem Chlorwasser macerirt. Darauf wurde er auf dem Filter gesammelt, zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge und darauf wieder mit Wasser gewaschen. Er hatte nach dieser Behandlung 0,9284 g. an Gewicht verloren = 18,57 %. Da mit Ausnahme der in Natronlauge gelösten 0,24 % fast die ganze Eiweissmenge hierin enthalten ist, so bleibt nach Abzug der übrigen 3,75% für Lignin und inerustirende Substanzen, welche durch Chlorwasser zerstört werden, **14,82** %.

b. Der nun noch rückständige Theil, dessen Gewicht 0,7347 g. betrug, hinterliess nach dem Verbrennen 0,0278 g. Asche, machte also nach Abzug derselben 0,7069 g. aus = **14,14** %.

c. Bei der Behandlung mit der Schulze'schen Macerationsflüssigkeit, wozu der vierte Theil des Rückstandes von V. i verwandt wurde, entsprechend 5 g., wurden 0,7436 g. Substanz mit 0,0282 g. Asche enthalten. Nach Abzug derselben bleiben für Cellulose **14,11** %.

Es fehlten demnach hier die dem Chlorwasser widerstehenden Substanzen der Mittellamelle.

## Untersuchung der Samen des *Nuphar luteum*.

Bei einer mit 290 g. Samen angestellten Untersuchung erhielt ich durch directe Behandlung mit Petroleumaether 1,2 g. Fett, welches bei Zimmertemperatur erstarrte, durch die Wärme der Hand sich verflüssigte, grüne Farbe und auch beim Erstarren vollständige Durchsichtigkeit besass, im Uebrigen sich dem aus den Rhizomen dargestellten vollständig gleich verhielt.

Bei weiterer Extraction mit Alcohol ging ausser geringen Mengen Gallussäure reichlich Gerbsäure in Lösung (siehe weiter unten). Bei der in gleicher Weise wie bei den Rhizomen vorgenommenen Untersuchung auf Alkaloide konnte ich das gänzliche Fehlen derselben constatiren. Angewandt wurden dabei vollständig reife Samen, die an denselben Stellen eingesammelt waren, denen die zur Untersuchung dienenden Rhizome entnommen waren.

Die quantitativen Versuche wurden in der bei den Rhizomen angewandten Weise vorgenommen und ergaben nachstehende Resultate.

I. Durch Trocknen und nachheriges Verbrennen der Samen wurde in zwei Versuchen ermittelt:

Feuchtigkeit 11,31%.

Asche 0,85 %.

II. Die Extraction mit Petroleumaether ergab einen Fettgehalt von **0,51** %.

Aus dem Rückstande nahm Aether 8,04 % auf, von welchen nach Abzug von 5,93 % in Wasser löslicher Substanzen 2,11 % für Harze zu berechnen sind. Die in Wasser gelösten Stoffe waren sämmtlich durch Bleiacetat

fällbar und bestanden, wie spätere Untersuchungen ergaben, aus Gerbsäure und einem Phlobaphen, welche hier sowohl durch wasserhaltigen, wie durch absoluten Aether reichlich in Lösung gebracht werden können.

Erhalten wurden diese Zahlen aus 1,9873 g. in Arbeit genommener Substanz, welche an Petroleumaether 0,0101 g., darauf an Aether 0,1597 g. abgaben. Wasser nahm von letzteren 0,1179 g. auf und gab in der wieder damit bereiteten Lösung mit Bleiacetat 0,2296 g. Niederschlag, welcher nach Abzug der durch Verbrennen ermittelten 0,1121 g. PbO. 0,1175 g. org. Säuren enthält.

III. Bei directer Extraction mit Aether nahm derselbe 8,59 % auf.

Der Rückstand gab an Alcohol 4,46 % ab.

IV. Bei directer Behandlung mit Alcohol entzog derselbe 14,39 %.

Davon waren in Wasser löslich 9,80%, nach Abzug dieser, der in II gefundenen 0,51 % Fett und 2,11 % in Aether löslicher Harze bleiben für in Aether unlösliche Harze und Phlobaphen **1,97** %.

Um die Samen auf einen etwaigen Gehalt an in Alcohol löslichen, in Wasser unlöslichen Eiweisssubstanzen zu prüfen, extrahirte ich 50 g. abermals mit Alcohol und prüfte den zur Trockne eingedampften und mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreiten Auszug mittelst Natriummetall auf Stickstoff, wobei ein negatives Resultat erhalten wurde. Es muss demnach die Anwesenheit derartiger Eiweisssubstanzen in den Samen des Nuphar luteum bestritten werden.

Der Gehalt an Gerbsäure im Alcoholauszuge wurde auf 9,47 % festgestellt.

Den mit Alcohol extrahirten Samen entzog Wasser noch 2,03 %.

V. Wasser nahm bei directer Behandlung 6,38% auf. Davon kommen für

Asche 0,83 %.

Durch Alcohol fällbaren Schleim und Eiweiss **0,26** %

Durch Kupferacetat fällbare Gerbsäure **3,90** %

Bleiacetat fällte 3,91 %. Es ist demnach in den Samen von org. Säure nur die Gerbsäure zu verzeichnen.

Zucker war im Wasserauszuge weder vor noch nach dem Kochen mit Salzsäure nachweisbar.

Der Rückstand von der Wassere extraction gab an Alcohol 4,80% ab, davon fällte essigsäures Kupfer 2,82 %. Es beträgt demnach die Gesammtmenge der in diese Auszüge nach einander übergegangenen Gerbsäure 6,72 %, während bei directer Extraction mit Alcohol 9,47 % in Lösung gingen. Diese Erscheinung bewog mich zu einer Wiederholung des Versuches, welche dasselbe Resultat gab.

VI. Bei der Behandlung des Rückstandes von V mit 1 pro mille Natronlauge nahm dieselbe 0,86% durch Alcohol fällbarer Metarabinsäure und Eiweiss auf, ferner 5,83 % durch Alcohol nicht fällbarer Substanzen. Da in denselben 5,24 % solcher Substanzen vorhanden sein müssen, die bei anderer Reihenfolge der Extraction mit Wasser und Alcohol schon vorher in Lösung gegangen wären, so bleiben nach Abzug derselben **0,59** %.

In Anwendung kamen bei diesen Bestimmungen 5 g. Originalsubstanz, welche mit 100 cc. 1 pro mille Natronlauge extrahirt wurden. 50 cc. gaben nach dem Versetzen mit Alcohol, Filtriren und Eindampfen zur Trockne 0,1802 g. Rückstand, welcher nach dem Verbrennen 0,0374 g.  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  hinterliess = 0,0478 g. Natriumacetat.

Die Bestimmung der Stärke, durch Ueberführen in Zucker und Titriren dieses mit Fehling'scher Lösung ausgeführt, liess **44,00** % nachweisen. Unter dem Mikro-

skope erscheint sie als nicht sehr grosse, die Zellen fast gänzlich ausfüllende, durch gegenseitigen Druck meistens sechseckig gewordene Körnchen.

Salzsäure extrahirte aus dem Rückstande nichts mehr.

VII. Der Gehalt an Stickstoff in den Samen betrug 1,133% = **7,08** %. Eiweissartige Substanzen.

VIII. Chlorwasser bewirkte im Rückstande nach der Behandlung mit Salzsäure die Lösung von 13,53%. Da in denselben die 7,08% Eiweisssubstanzen fast vollständig vorhanden sein mussten, so bleiben nach Abzug dieser für Lignin, incrustirende Substanz etc. **6,45** %.

Die rückständige Zellmasse betrug 16,43 % vom Gewichte der in Arbeit genommenen Substanz. Die Bestimmung der Cellulose nach Schulze ergab **13,21** %, danach bleiben für Substanzen der Mittellamelle **3,22** %.

---

## Ueber die Rhizome der *Nymphaea alba*.

A. 300 g. der fein gepulverten Rhizome wurden vollständig mit 88procentigem Alcohol erschöpft, die vereinten Auszüge im luftverdünnten Raume eingedampft, der Rückstand zuerst mit Petroleumaether, dann mit Wasser behandelt.

a. Das in den Petroleumaether eingehende Fett verhielt sich dem aus Nuphar dargestellten vollständig gleich. Wie jenes war es von grüner Farbe, durchsichtig, durch die Wärme der Hand schmelzend. Mit Natronlauge verseifte es leicht.

b. In der wässrigen Lösung erzeugte Bleiacetat reichliche Niederschläge. Nach dem Zerlegen derselben durch Schwefelwasserstoff und Verdrängen des Letzteren durch Kohlensäure gingen beim Schütteln mit Aether geringe Mengen Gallussäure in diesen über. Die vom Aether getrennte Flüssigkeit hinterliess nach dem Eindampfen im Vacuum zur Trockne einen schwarzen Rückstand, welcher sich nicht mehr vollständig in Wasser löste und einen in heissem Wasser löslichen Theil beim Erkalten wieder abschied. Unter den entstandenen Zersetzungsproducten der Gerbsäuren war Zucker nicht nachweisbar.

c. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde vom Ueberschusse des Bleis durch Schwefelwasserstoff befreit, der Ueberschuss des Letzteren durch Einblasen von Luft entfernt und die Flüssigkeit, welche Reactionen auf Alkaloide gab, mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der entstandene Niederschlag liess sich seiner feinen Vertheilung wegen nicht abfiltriren, musste deshalb in der bei Nuphar angewandten Weise durch wiederholtes Ueber-

führen in die Chloroform- und Schwefelsäurelösung gereinigt werden. Nach Verdunstung des Chloroforms hinterblieb eine geringe Menge einer hellrothbraunen, durchsichtigen, amorphen Masse, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in verdünnten Säuren, sowie in Alcohol und Aether löste. Die durch Essigsäure oder Salzsäure bewirkte Lösung gab mit den für Alkaloide gebräuchlichen Reagentien Niederschläge. Nach dem Eintrocknen der Lösung über Schwefelsäure und Kalk hinterblieb die Substanz mit den ursprünglichen Eigenschaften, ohne dass sich in ihr eine Spur von der zur Lösung angewandten Säure hätte nachweisen lassen. Hierdurch unterscheidet sich dieses Alkaloid von dem aus Nuphar dargestellten, welches beim Eintrocknen der Lösung in Säuren eine Zersetzung erleidet. Ferner giebt es einige Farbenreactionen, von denen namentlich die mit conc. Schwefelsäure und mit chromsaurem Kali hervorzuhoben ist, welche zuerst rothbraun, dann nach etwa einer Stunde schön hellgrün färben. Schwefelsäure bewirkt eine rothbraune Farbe, welche nach einiger Zeit in grau übergeht. Fröhdes Reagens färbt zuerst roth, dann schmutzig grün.

Ein grösserer Antheil des Alkaloides war in den mit Petroleumäther und Wasser behandelten Rückständen des eingeengten Alkoholauszuges ungelöst geblieben und konnte durch Digestion mit Säure daraus entfernt werden. Die in ähnlicher Weise wie bei Nuphar angestellten Versuche es krystallinisch zu erhalten blieben ohne Erfolg.

B. a. Der Rückstand von der Alkoholextraction wurde 2 Tage lang mit Wasser digerirt. Beim Versetzen des Auszuges mit dem gleichen Volum Alcohol entstand ein gallertartiger Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Alcohol und Trocknen bei 100° eine graue, schwer zerreibliche Masse darstellte. Dieselbe war stickstoffhaltig, durch

längeres Kochen mit 5procentiger Salzsäure konnte sie zum Theil in Zucker übergeführt werden. Nach dem Trocknen bei 105° C. konnte ihr Aschengehalt auf 17,05 % festgestellt werden. Beim Verbrennen mit Natronkalk wurden in 1,7922 g. Substanz 0,007 g. N nachgewiesen, woraus sich ihr Gehalt an Eiweiss auf 2,44 % berechnet.

b. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Abdestilliren des Alcohols mit Bleiacetat einen grauen Niederschlag, welcher noch feucht durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. In der vom Schwefelblei abfiltrirten und vom Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs befreiten Flüssigkeit konnte Gerbsäure nicht nachgewiesen werden. Sie gab, mit dem doppelten Volum Alcohol versetzt, einen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Alcohol und Trocknen über Schwefelsäure eine weisse, leicht zerröbliche Masse von deutlich sauerem, dem Weinstein sehr ähnlichen Geschmack darstellte. Sie enthielt 3,01 % Asche, keinen Stickstoff. Meine Vermuthung, dass hier eine Schleimsubstanz neben einem saueren weinsauren Salze vorhanden sei, bestätigte sich, als ich die gut getrocknete Substanz wieder mit Wasser behandelte, worin sie sich erst nach Zusatz von etwas Natronlauge wieder vollständig löste. Bei erneuerter Fällung der neutralen Flüssigkeit mit Alcohol wurde nun ein flockiger Niederschlag erhalten, der durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker überführt werden konnte, während das Filtrat nach dem Abdunsten des Alcohols mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen in Chlorammonium löslichen Niederschlag gab, auch ausserdem durch alle der Weinsäure zukommenden Reactionen die Anwesenheit derselben darthun liess.

## Quantitative Untersuchung des Rhizoms der *Nymphaea alba*.

I. Durch Trocknen und darauf folgendes Verbrennen wurden ermittelt:

Feuchtigkeit 10,56%,

Asche 5,47%.

II. Petroleumaether extrahirte **0,49** % Fett.

Aus dem Rückstande nahm Aether 1,55% harzartiger Substanzen auf.

III. Bei directer Behandlung mit Aether löste derselbe 2,18%.

IV. Absoluter Alcohol entzog 16,99%, davon waren in Wasser löslich 12,43%. Nach Abzug dieser und der in II. gefundenen 0,49% Fett und 1,55% in Aether löslicher Harze bleiben für in Aether unlösliche Harze 2,52%.

Die wässrige Lösung enthält 11,02% der in Arbeit genommenen Substanz an Gerbsäuren, welche durch Kupferacetat gefällt werden. (Siehe weiter unten.)

Dem Rückstande von der Alcohol extraction entzog Wasser 7,69%. Davon waren 0,97% durch Bleiacetat aus der Lösung fallbar, welche hier hauptsächlich für Weinsäure in Rechnung gebracht werden müssen.

V. Die Menge der in Wasser löslichen Stoffe, durch directe Behandlung damit ermittelt, betrug **24,60**%. Davon kommen auf

Aschensubstanz 2,325%.

Durch Alcohol fallbare Substanzen nach Abzug der in ihnen enthaltenen Aschenbestandtheile 3,73%. Zieht

man die darin enthaltenen, in B. a. ermittelten Eiweiss-  
substanzen in Betracht, so berechnen sich für durch Alcohol  
fallbaren Schleim **3,62%**, für in Wasser lösliches Ei-  
weiss **0,11%**.

Durch Bleiacetat wurden **9,61%** org. Säuren gefällt.

Kupferacetat fällte **9,58%** Gerbsäure. Es beträgt  
demnach die Menge der übrigen in Wasser löslichen org.  
Säuren nur **0,03%**.

Der Zuckergehalt wurde auf **6,25%** festgestellt.

Eine durch Inversion in Glycose überführbare Sub-  
stanz konnte nicht nachgewiesen werden.

Die mit Wasser erschöpfte Substanz gab an Alcohol  
noch **2,47%** ab, von welchen **0,36%** durch Kupferacetat  
fällbare Gerbsäure waren.

VI. Zur Bestimmung der nach Behandlung mit Wasser  
und Alcohol noch in verdünnte Natronlauge löslichen Sub-  
stanzen kamen 5 g. Originalsubstanz in Anwendung, welche  
mit 100 cc. 1 pro mille Natronlauge extrahirt wurden. Aus  
der Menge des beim Versetzen mit Alcohol und Neutrali-  
siren mit Essigsäure entstandenen Niederschlages berech-  
nete sich der Gehalt an Metarabinsäure und in Natronlauge  
löslichem Eiweiss nach Abzug der Asche auf **3,26%**.

Das Filtrat hinterliess beim Trocknen 0,1898 g. Rück-  
stand mit 0,0449 g. Natriumacetat, welche aus 0,0323 g.  
kohlensaurem Natron berechnet wurden. Es kommen so-  
mit für in verd. Natronlauge lösliche, durch Alcohol nicht  
fällbare Substanzen **5,80%**.

Der Gehalt an Stärke betrug **20,18%**.

Salzsäure extrahirte aus den Rückständen, nach Ent-  
fernung der Stärke **1,8%** pararabinartiger Substanz.

Das Vorkommen des Holzgummis in der Nymphaea  
habe ich nicht mit Sicherheit nachweisen können. Zwar  
erhielt ich bei Behandlung der Hälfte des nach der Salz-

säureextraction gebliebenen Rückstandes, entsprechend 2,5 g. Originalsubstanz, mit Natronlauge von 1,16 spec. G. und Neutralisation mit Salzsäure, bei gleichzeitigem Zusatz von Alcohol einen flockigen Niederschlag, jedoch betrug das Gewicht desselben nach dem Trocknen nur 0,0009 g. = 0,036 %, wird deshalb wohl hauptsächlich als anorganische und metarabinsäure- oder pararabinartige Substanz betrachtet werden müssen, welche sich den vorhergehenden Extractionen entzogen hatte. Kochende Salzsäure saccharificirte bei grösserer Concentration.

VII. Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs wurden 0,6479 % ermittelt, welche 4,06 % Eiweisssubstanz entsprechen.

VIII. Der Rückstand von der Salzsäureextraction betrug nach dem Trocknen 27,57 % der in Arbeit genommenen Substanz. Durch Behandlung mit Chlorwasser verlor er 12,11 % an Gewicht; rechnet man davon das darin grösstentheils enthaltene in Wasser unlösliche Eiweiss ab = 3,95 %, so erhält man für Lignin, incrustirende Substanz etc. **8,16 %**.

Der durch Chlorwasser nicht zerstörte Theil betrug 15,46 %. Da nun durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure der Gehalt an Cellulose auf **9,36 %** festgestellt wurde, so würden nach Abzug derselben 6,10 % bleiben. Da es jedoch nicht denkbar ist, dass die Substanz der Mittellamelle in so grosser Menge vorhanden ist, so bin ich zu der Annahme gezwungen, dass die incrustirenden Substanzen, Lignin etc. hier eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Chlorwasser besitzen. Ich glaube daher der Wahrheit näher zu kommen, wenn ich sie zu der für diese Substanzen ermittelten Zahl hinzurechne. Es würde dann der Gehalt derselben **14,26 %** betragen.

## Ueber die Wurzeln der *Nymphaea alba*.

Zur Untersuchung lagen mir Wurzeln vor, welche zusammen mit den Rhizomen, die das Material zu der oben beschriebenen Untersuchung lieferten, eingesammelt waren. Leider war die Menge derselben zu klein, um qualitative Untersuchungen damit vornehmen zu können, weshalb ich mich auf einige quantitative beschränken musste. Die Resultate derselben waren folgende:

I. Der Gehalt an Feuchtigkeit betrug **6,71** %. Ich muss hierbei jedoch bemerken, dass, um das Pulvern bewerkstelligen zu können, es nöthig war, die Wurzeln unter Anwendung von Wärme zu trocknen, wodurch wahrscheinlich der verhältnissmässig geringe Feuchtigkeitgehalt herbeigeführt wurde.

Nach dem Verbrennen blieben **10,07** % Asche.

II. Petroleumäther löste **0,59** % Fett.

Der Rückstand gab an Aether **1,38** % harzartiger Substanz ab.

III. Bei directer Behandlung löste Aether **2,00** %.

IV. Die Menge der in Alcohol löslichen Stoffe betrug **3,98** %. Nach Abzug der davon durch Wasser in Lösung gehenden Stoffe = 1,71 %, ferner der in II. bestimmten 0,59 % Fett und 1,38 % in Aether löslicher Harze bleiben für in Aether unlösliche Harze **0,30** %.

Durch Bestimmen der in der wässrigen Lösung enthaltenen Gerbsäure durch Kupferacetat wurde der Gehalt daran auf 0,43 % festgestellt.

Der Rückstand von der Alkoholextraction gab an Wasser noch 25,17 % darin Lösliches ab.

V. Wasser extrahirte bei zweitägiger Maceration **29,24** %<sub>0</sub>. Davon kommen auf

Aschenbestandtheile **3,40** %<sub>0</sub>.

Durch Alcohol fallbaren Schleim und Eiweiss **6,94** %<sub>0</sub>.

Durch Kupferacetat fallbare Gerbsäure **8,68** %<sub>0</sub>.

Sonstige, durch Kupferacetat nicht fallbare organische Säuren **1,00** %<sub>0</sub>.

Zucker **5,62** %<sub>0</sub>.

Eine Saccharose war nicht nachweisbar.

Im Rückstande von der Wassere extraction waren **1,92** %<sub>0</sub> in Alcohol löslicher Stoffe enthalten, welche **0,05** %<sub>0</sub> durch Kupferacetat bestimmbarer Gerbsäure enthielten.

VI. Der Rückstand von der Wasser- und Alcohol- extraction gab an verd. Natronlauge **6,11** %<sub>0</sub> durch Alcohol fallbare Materabinsäure und Eiweiss ab.

Im Filtrate von der Alcoholfällung waren **3,60** %<sub>0</sub> Substanzen gelöst geblieben. Erhalten wurde dieses Resultat aus 5 g. in Arbeit genommener Substanz, welche mit 100 cc. 1 pro mille Natronlauge extrahirt wurden. 40 cc. abfiltrirt, mit Essigsäure neutralisirt und durch Alcohol gefällt, gaben nach dem Eintrocknen des Filtrates 0,0720 g. Rückstand, welche nach dem Verbrennen 0,0191 g.  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  hinterliessen = 0,0265 g.  $\text{NaCH}^3\text{O}^2$ . Die hierbei gefundene Menge des Natriumacetats weicht am meisten von der bei den anderen Analysen gefundenen ab.

Der Gehalt an Stärke betrug **4,09** %<sub>0</sub>.

1 procentige Salzsäure nahm aus dem Rückstande nach Entfernung des Amylums **1,2** %<sub>0</sub> pararabinartiger Substanz auf.

VII. Bei der Bestimmung des Stickstoffs wurden **1,154** %<sub>0</sub> davon nachgewiesen, welche **7,21** %<sub>0</sub> Eiweiss entsprechen.

VIII. Die nach dem Behandeln mit Salzsäure rückständige Zellmasse machte 37,88% vom Gewichte der in Arbeit genommenen Substanz aus. Durch Chlorwasser konnten 16,20% derselben entfernt werden. Rechnet man davon die in VII ermittelten 7,21% Eiweiss ab, so bleiben für Lignin, incrustirende Substanz etc. **8,99%**.

Der Rückstand nach der Behandlung mit Chlorwasser betrug nach Abzug der in ihm enthaltenen Aschenbestandtheile 19,89% vom Gewichte der in Arbeit genommenen Substanz. Da der Gehalt der durch Kaliumchlorat und Salpetersäure erhaltenen Cellulose **17,42%** betrug, so bleiben für Substanzen der Mittellamelle **2,47%**.

## Ueber die Samen der *Nymphaea alba*.

Bei einer aus 190 g. Samen angestellten Untersuchung, welche hauptsächlich den Zweck hatte, über die Verbreitung des Alkaloides in der Pflanze zu unterrichten, wurde der zur Syrupsconsistenz eingeengte alkoholische Auszug mit Wasser behandelt und die Lösung durch Bleiacetat von der hier nur in geringer Menge vorhandenen Gerbsäure befreit. Das Filtrat reagirte nach Entfernung des Bleiüberschusses nicht gegen die für Alkaloide gebräuchlichen Gruppenreagentien, es muss deshalb das Vorkommen derselben in den Samen bestritten werden.

Zur Anwendung kamen auch hier völlig reife Samen, welche an denselben Stellen wie die zur Untersuchung dienenden Rhizome und Wurzeln eingesammelt waren.

## Quantitative Untersuchung.

I. Durch Trocknen und nachheriges Verbrennen wurden ermittelt:

Feuchtigkeit **9,03** %.

Asche **2,12** %.

II. An Petroleumaether gaben die Samen **1,06** % Fett ab.

Der Rückstand gab an Aether **0,21** % Harz ab.

III. Bei directer Extraction nahm Aether **1,26** % auf.

IV. Absoluter Alcohol extrahirte **2,56** %, wovon **0,87** % durch Wasser in Lösung gebracht werden konnten. Nach Abzug dieser, der in II. ermittelten **1,06** % Fett und **0,21** % Harz bleiben für in Aether unlösliche Harze **0,42** %.

Unter den durch Wasser in Lösung gehenden Substanzen waren **0,12** % Gerbsäure enthalten, deren Bestimmung durch Kupferacetat geschah.

Aus dem Rückstande von der Alcoholextraction nahm Wasser **4,32** % auf.

V. Bei directer Behandlung mit Wasser gingen **7,90** % in Lösung, davon wurden ermittelt für

Aschensubstanzen **1,33** %.

Durch Alcohol fällbaren Schleim und Eiweiss **1,47** %.

Durch Kupferacetat fällbare Gerbsäure **1,06** %.

Sonstige organische Säuren, durch Kupferacetat nicht fällbar, **0,36** %.

Zucker **0,94** %.

Alcohol entzog dem Rückstande von der Wasser-extraction 1,39 %, darunter waren **0,04** % durch Kupferacetat fällbarer Gerbsäure enthalten.

VI. Die nach der Wasser- und Alcoholextraction rückständige Substanz gab an Natronlauge **0,46** % durch Essigsäure und Alcohol fällbarer Metarabinsäure und Eiweiss ab.

Angewandt wurden hier gleichfalls 5 g. des Samenpulvers, welche mit 100 cc. 1 pro mille Natronlauge extrahirt wurden. 50 cc. wurden durch Essigsäure und Alcohol gefällt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,0808 g. Trockenrückstand und nach dem Verbrennen 0,0346 g. Natriumcarbonat, entspr. 0,0481 g. Natriumacetat. Danach kommen für in Natronlauge lösliche, durch Alcohol nicht fällbare Substanzen **1,51** %.

Der Gehalt an Stärke betrug **47,99** %.

Die von der Stärke befreite Substanz gab an 1 procentige Salzsäure nichts mehr ab.

VII. Die Gesammtmenge des in den Samen enthaltenen Stickstoffs betrug 1,567 %, wonach sich der Gehalt an Eiweiss auf **9,79** % berechnet.

VIII. Der Rückstand nach der Behandlung mit Salzsäure betrug nach dem Trocknen 27,21 % der in Arbeit genommenen ursprünglichen Substanz. Durch Chlorwasser konnten aus ihm 14,57 % entfernt werden, wovon nach Abzug des Eiweisses **4,78** % auf Lignin, incrustirende Substanz etc. kommen. Nicht zerstört wurden durch Chlorwasser 12,64 % der Zellmasse. Die Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure lieferte **11,66** % Cellulose. Es bleiben somit für Substanzen der Mittellamelle **0,98** %.

	Nuphar.		Nymphaea.		
	Rhiz.	Samen.	Rhiz.	Wurz.	Samen.
Feuchtigkeit (Ia) . . . . .	10,30	11,31	10,56	6,71	9,03
Asche (Ib) . . . . .	5,19	0,89	5,47	10,07	2,12
Fett (IIa) . . . . .	0,77	0,51	0,49	0,59	1,06
In Aether lösliches Harz (IIb)	0,60	2,11	1,55	1,38	0,21
In Aether unlösl. Harz und Phlobaphen (IV b) . . . . .	1,54	1,97	2,52	0,30	0,42
Schleim mit geringen Mengen Eiweiss (Vc) . . . . .	1,31	0,26	3,62	6,94	1,47
Gerbsäure (Ve und i) . . . . .	2,27	6,72	10,04	8,73	1,10
Durch Kupferacetat nicht fäll- bare Säuren (Vd) . . . . .	0,54	—	0,03	1,00	0,86
Glycose (Vf) . . . . .	5,93	—	6,25	5,62	0,94
Saccharose (Vg) . . . . .	1,21	—	—	—	—
In Wasser lösl. nicht direct best. Subst. (Vh) . . . . .	4,40	1,38	1,92	3,60	1,18
Metarabins. mit gering. Mengen Eiweiss (VIa) . . . . .	2,50	0,86	3,26	6,11	0,46
In verd. Natronl. lösl. durch Alcoh. nicht f. Subst. (VIb)	8,36	0,59	5,80	3,60	1,51
Stärke (VIc) . . . . .	18,70	44,00	20,18	4,09	47,09
Pararabinartige Substanz. (VI d)	3,81	—	1,80	1,20	—
Eiweiss (VII) . . . . .	3,99	7,08	4,06	7,21	9,79
Lignin, incrust. Substanz etc. (VIIIa) . . . . .	14,82	6,45	14,26	8,99	4,78
Mittellamelle (VIII c) . . . . .	—	3,22	„	2,47	0,98
Cellulose (VIII c) . . . . .	14,11	13,21	9,36	17,42	11,66

## Ueber Alkaloide in den Nymphaeaceen.

Vergebens bemühte ich mich zur Darstellung des im Nuphar luteum nachgewiesenen Alkaloides eine Methode ausfindig zu machen, welche bei grösserer Einfachheit zugleich die Anwendung des Alcohols als Extractionsmittel entbehrlich macht. Bei directer Behandlung mit Salzsäure hinderte die grosse Menge der darin löslichen Schleimsstoffen das Coliren des Auszuges, so dass dieselben erst durch Fällen mit Alcohol entfernt werden mussten. Beim Abdestilliren des Letzteren schied sich in der Retorte eine grosse Menge schwarzer, humusartiger Substanz aus, über deren Natur ich nicht klar geworden bin, die jedoch als Zersetzungsproduct der Gerbsäure angesehen werden muss. In Wasser, Alcohol, Säuren und Alkalilauge war sie vollständig unlöslich. Die nach dem Abdestilliren des Alcohols zurückbleibende Flüssigkeit gab nicht mehr die das Alkaloid kennzeichnenden Reactionen, vielmehr stimmten dieselben mit dem beim Behandeln mit Säuren erhaltenen Zersetzungsproducte überein. Ich habe mich daher bei Darstellung des Alkaloides im Wesentlichen der bei den Voruntersuchungen benutzten Methode bedient.

5 Klg. gröblich gepulverter Rhizome des Nuphar luteum wurden durch kochenden 93grädigen Alcohol erschöpft, vom Auszuge der Alcohol durch Destillation entfernt und der Rückstand, welcher aus einer schwarzen, harzartigen Masse und einer darüber stehenden, gelben

klaren Flüssigkeit bestand, zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure behandelt. Jede dieser Lösungen hatte das Alkaloid aufgenommen, wesshalb ich die wässrige Lösung durch Bleiacetat zuerst von den dadurch fällbaren Substanzen befreite, dann aber nach dem Entbleichen des Filtrates durch Schwefelsäure beide Flüssigkeiten vereinte und mit Ammoniak alkalisch machte. Der dabei entstehende Niederschlag wurde gut gewaschen, auf dem Dampfbade getrocknet und mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Dampfbade hinterblieb das Alkaloid als eine durchsichtige rothbraun gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer leicht zerreiblichen Masse erstarrte. Beim Aufbewahren flossen die Stücke allmählig wieder zu einer einheitlichen Masse zusammen. Da dieses Alkaloid in seinen Eigenschaften mit keinem der bis jetzt bekannten übereinstimmt, so will ich es mit „Nupharin“ bezeichnen. Um es vollständig rein von Chloroform zu erhalten, löste ich es wieder in Essigsäure, fällte durch Ammoniak und trocknete den gut gewaschenen Niederschlag über Schwefelsäure. So dargestellt, bot es eine fast weisse, bröckliche, beim Zerreiben stark an den Fingern klebende Masse dar, deren Gewicht **20 g.** betrug. Bei der Temperatur von  $40 - 45^{\circ}$  C. backte es wieder zusammen, bei  $65^{\circ}$  hatte es Syrupconsistenz. Es löste sich leicht in Alcohol, Chloroform, Aether, Amyl-alcohol, Aceton und in verd. Säuren. In Petroleum-aether war es fast unlöslich. Beim Lösen in Säuren entwickelte es einen eigenthümlichen Geruch, den ich mit keinem bekannten näher vergleichen kann. Nach mehrfachen, vergeblichen Bemühungen gelang es mir eine Farbenreaction zu erzielen, mittelst welcher seine Erkennung und Unterscheidung von den andern bekannten Alkaloiden in etwaigen Fällen leicht ausführbar ist. Löst man nämlich ein We-

niges der Substanz in verd. Schwefelsäure und erwärmt auf dem Dampfbade, so nimmt die Lösung nach etwa einer Stunde eine braune Farbe an, die allmählig in dunkel-schwarzgrün übergeht. Setzt man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so verschwindet diese Farbe sofort, indem sich ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Stellt man die schwefelsaure Lösung des Nupharins über Schwefelsäure und Kalk, so nimmt sie nach 10—12 Tagen eine prachtvoll grüne Farbe an, welche im Verlaufe weiterer 10 Tage an Intensität zunimmt, bis sie schliesslich in dunkelblaugrün übergeht. Fügt man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so verschwindet diese Farbe augenblicklich unter Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages; giesst man von demselben die überstehende Flüssigkeit ab, so geht der feuchte Niederschlag beim Stehen an der Luft, schneller über Schwefelsäure, etwa nach einer halben Stunde, unter abermaliger Annahme der grünen Farbe wieder in Lösung. Dieses Experiment kann man beliebig oft wiederholen, wobei stets abwechselnd die grüne Lösung und der gelbe Niederschlag erhalten wird. An und für sich ist das Nupharin geschmacklos, die Lösung in Säuren dagegen schmeckt scharf bitter. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme ohne Zurücklassung einer Asche.

Beim Verbrennen im Sauerstoffströme mit vorgelegter Kupferspirale gaben 0,2322 g.

$$0,6165 \text{ g. C O}^2 = 72,41 \% \text{ C;}$$

$$0,1804 \text{ g. H}^2 \text{ O} = 8,626 \% \text{ H.}$$

$$0,2222 \text{ g.}$$

$$0,5926 \text{ g. C O}^2 = 72,77 \% \text{ C;}$$

$$0,1712 \text{ g. H}^2 \text{ O} = 8,561 \% \text{ H.}$$

$$\text{Mittel: C} = 72,59 \% \text{, H} = 8,59 \%.$$

Die Methode Varrentrapp-Will erwies sich zur Bestimmung des Stickstoffs in dem Alkaloide als unbrauchbar. Es setzten sich schon im vorgelegten Asbestpfropfen empyreumatische, öartige Substanzen ab, die Salzsäure war von äusserst fein suspendirten Stoffen schwarz gefärbt, die Resultate zeigten nur sehr mangelhafte Uebereinstimmung. Als ich einen Versuch machte, die Verbrennung ohne Zucker vorzunehmen, ging fast gar kein Ammoniak in die Salzsäure ein.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum wurden folgende Zahlen erhalten:

Genomm. Substanz	Volum d. Sticks.	Barom. Höhe	Temperatur	reduc. Volum	Gehalt an Stickstoff
0,2861 g.	25 cc	783 mm.	17° C.	23,80 cc	10,44%
0,2125 g.	19 cc.	784 mm.	18° C.	17,92 cc.	10,58%
Mittel: 10,58% N.					

Zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes stellte ich eine möglichst neutrale Lösung des Alkaloides in Salzsäure dar, versetzte mit Platinchlorid und trocknete den entstandenen krystallinischen Niederschlag bei 100° C. Er hinterliess darauf nach dem Verbrennen als Resultat aus zwei, kaum von einander differirenden Bestimmungen 20,0515 % Pt., woraus sich das Aequivalentgewicht des Doppelsalzes auf 983,4 und dasjenige des Alkaloides auf 285,5 berechnet.

Die angeführten Analysen geben dem Nupharin die Formel  $N^2 C^{18} H^{24} O^2$

	berechnet	gefunden
C =	72,00	72,59
H =	8,00	8,59
N =	9,33	10,51
O =	10,67	8,31

Diese Formel verlangt das Aequivalentgewicht 300, während in der That gefunden wurden 285.5. Ich glaube diesen Umstand dahin erklären zu müssen, dass in dem analysirten Körper, wie überhaupt in fast allen dem Pflanzenreiche entnommenen amorphen Körpern eine zu geringe Garantie für die Reinheit vorliegt, um auf Grund der Analysen ihre Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen zu können; ich darf daher auch die angegebene Formel vorläufig nur als hypothetisch gelten lassen.

Ein Versuch mit dem Alkaloide im Wild'schen Polaristrobrometer liess dasselbe als optisch inactiv erkennen. Ich muss jedoch dabei bemerken, dass es mir nicht gelungen war die Lösung völlig farblos zu erhalten, und dass daher eine sehr geringe Drehung, wie sie bei vielen Alkaloiden vorkommt, bei der Beobachtung entgangen sein kann.

Ich habe ferner Versuche über die Wirksamkeit dieses Alkaloides mit Katzen ausgeführt, wobei ich keine giftigen Eigenschaften habe entdecken können.

0,12 g. einer Katze subcutan applicirt riefen bei derselben keine auffallenden Vergiftungserscheinungen hervor. Ebenso wenig waren solche bei innerlicher Gabe von 0,25 g. wahrzunehmen.

Ich muss hier noch das Verhalten des Nupharins gegen Gerbsäure erwähnen. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Alkaloides mit Gallusgerbsäure, so entsteht auch bei grosser Verdünnung ein Niederschlag; dagegen bewirkt die aus Nuphar dargestellte Gerbsäure nur in concentrirter Lösung des Alkaloides eine Fällung, welche sich bei Wasserzusatz klar löst. Vollkommen gleich verhält sie sich auch gegen Nymphaeagerbsäure.

Um auch das in der Nymphaea nachgewiesene Alkaloid in etwas grosserer Menge darzustellen unterwarf ich

5 Kil. getrockneter Rhizome, welche im südlichen Kurland eingesammelt waren, derselben Behandlung, wie ich sie bei den Voruntersuchungen beschrieben habe, sah mich jedoch in der Erwartung hierbei das Alkaloid zu erhalten, dessen Darstellung mir dort gelungen war, vollständig getäuscht. Die wässrige sowohl, als die säurehaltige Lösung des zur Extractconsistenz eingeengten Auszuges enthielten keine Spur eines Alkaloides. Durch Ammoniak entstand nur eine geringe Trübung, vollständig ohne Einwirkung blieben Gruppenreagentien für Alkaloide.

Ebensowenig gelang es mir ein Alkaloid nachzuweisen, als ich Proben des Extractionsrückstandes zuerst mit 40procentigem Weingeist, dann mit Wasser und verd. Säuren behandelte. Es bestätigt sich demnach die Erfahrung, dass viele Pflanzen nur in gewissem Boden, Klima und Jahreszeiten Alkaloide auszubilden im Stande sind, hier in vollstem Maasse. Welche dieser Bedingungen hier die Aenderung hervorgerufen hat, wage ich nicht zu entscheiden. Die bei den ersten Versuchen angewandten Rhizome stammten aus einem Teiche im nördlichen Livland, von welchem das Wasser abgelassen war, welcher Umstand es möglich machte die tiefer wachsenden Exemplare zu erlangen. Die zuletzt angewandten Rhizome sind einem kleinen Flusse im südlichen Kurland entnommen, dessen niedriger Wasserstand in Folge trockener Witterung das Einsammeln der an verhältnissmässig flachen Stellen wachsenden Pflanzen ermöglichte. Die Zeit des Einsammelns war bei diesen der Anfang des Junimonats bei verhältnissmässig wenig vorgeschrittener Vegetation, bei jenen der Juli.

Dass die in den beiden Pflanzen enthaltenen Alkaloide identisch mit einander sind, glaube ich wegen ihrer verschiedenen Reactionen verneinen zu müssen. Wie schon

oben beschrieben, giebt das aus *Nymphaea* dargestellte Alkaloid mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Farbenreactionen, die dem Nupharin nicht zukommen, während die dem letzteren eigene Reaction mit verd. Schwefelsäure mit dem Alkaloide der *Nymphaea alba* auf keine Weise hervorzubringen ist.

---

## Ueber Gerbsäuren und verwandte Substanzen in den Nymphaeaceen.

a. Bei näherer Betrachtung der quantitativen Analysen fallen hauptsächlich Differenzen scharf ins Auge, welche bei Bestimmung der Harze und Gerbsäure bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel, sowie verschiedener Reihenfolge derselben erhalten werden. Namentlich ist es die Gerbsäure, welche in allen Pflanzentheilen gegen die angewandten Lösungsmittel ein anderes Verhalten zeigt, Umstände, welche zu der Annahme führen müssen, dass die Verbindungen, in denen sie in der Pflanze enthalten ist, verschiedenartig sind. Im Nuphar sind es die Rhizome in der Nymphaea die Wurzeln, welche ihre Gerbsäure an Wasser fast vollständig, an Alkohol dagegen kaum abgeben. Aehnlich verhält es sich mit den Samen der Nymphaea, wo ihr jedoch wegen der geringen Menge, in welcher sie hier enthalten ist, keine bedeutende Rolle im Lebensprocesse der Pflanze zuerkannt werden kann. In den Samen des Nuphar können meine Versuche nur die Ansicht Dragendorffs <sup>1)</sup> bestätigen, dass Gerbsäure mit Eiweiss in Verbindungen vorkommt, welche durch Wasser nicht, wohl aber durch Alkohol zersetzt werden. In den

---

1) Ueber die Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen. a. a. O. Beiträge zur Chemie der Paeonien. Archiv der Pharmacie. 1879. Jahrg. 58. pag. 540.

Rhizomen der *Nymphaea* endlich gehen in beide Lösungsmittel bedeutende Mengen von Substanzen ein, welche durch Blei- und Kupferacetat wohl gefällt werden, jedoch, wie später gefunden wurde, aus einer Reihe von Stoffen bestanden, die wegen ihres ähnlichen Verhalten gegen Fällungsmittel die Zuverlässigkeit aller Gerbsäurebestimmungen illusorisch machen.

b. 5 Kil. des Rhizoms des *Nuphar luteum*, welche zugleich zur Darstellung des Alkaloides dienten, wurden, wie an betreffender Stelle berichtet, mit kochendem 95grädigem Alkohol extrahirt, da durch denselben, wie Versuche dargethan hatten, die ganze Menge der Gerbsäure in Lösung gebracht wird. Der vom Alcohol durch Destillation befreite Auszug wurde mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung durch Bleiacetat gefällt und der Niederschlag noch feucht durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure vom Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs befreit und mit Chlornatrium bis zu Sättigung versetzt. Es schied sich eine zähe braune Masse aus, welche durch 10procentige Kochsalzlösung in 2 Theile getheilt werden konnte. Der in Lösung gehende Theil enthielt die Gerbsäure, wurde jedoch, da die Menge derselben nur gering war, nicht weiter verwerthet. Der unlösliche Theil stellte nach dem Trocknen und Zerreiben ein graues Pulver dar. Dasselbe war fast unlöslich in kaltem, wie in heissem Wasser, es löste sich in conc. Gerbsäurelösung und wurde aus dieser Lösung durch reichlichen Wasserzusatz wieder gefällt. In verdünnter Essigsäure und Salzsäure war es löslich, die Lösung in verd. Salzsäure reducirte nach dem Kochen alkalische Kupferlösung. In der essigsäuren Lösung wurde es durch Bleiacetat gefällt. In Natronlauge löste es sich mit dun-

kelrother Farbe und konnte durch Salzsäure wieder gefällt werden.

Die Menge des so erhaltenen Körpers war zu gering, um eine eingehendere Untersuchung damit vornehmen zu können, da ausserdem die Reinigung mit grossen Verlusten an Material verknüpft ist. Da es mir ferner gelang aus den Samen einen durch gleiche Reactionen gekennzeichneten Körper in grösserer Menge zu isoliren, so habe ich meine Versuche auf diesen beschränkt.

c. Die Darstellung der im Nuphar luteum enthaltenen Gerbsäure nahm ich wegen ihres grossen Gehaltes daran aus den Samen vor, indem ich mich dabei einer Methode bediente, welche J. Löwe<sup>1)</sup> mit Erfolg zur Darstellung reiner Gallusgerbsäure anwandte. Um zu gleicher Zeit über die Natur der merkwürdig grossen in Aether übergehenden Menge organischer Säuren unterrichtet zu sein, extrahirte ich 650 g. des Samenpulvers in einem Mohrschen Aetherextractionsapparate mit absol. Aether, destillirte den Aether grösstentheils ab und behandelte die rückständige dickflüssige Masse mit Wasser. Da dieses hierbei, wie aus den quantitativen Versuchen ersichtlich, nur durch Bleiacetat fällbare Substanzen enthielt, konnte eine Fällung damit unterlassen werden. Ich versetzte daher die Lösung, welche durch Reactionen einen grossen Gehalt an Gerbsäure bekundete, zum Zwecke der Darstellung derselben mit Kochsalz, erhielt jedoch, wahrscheinlich wegen der geringen Menge des noch in der Flüssigkeit enthaltenen Aethers, keine Ausscheidungen. Beim Schütteln mit Essigäther ging reichlich Gerbsäure in diesen über, damit eine syrupdicke Flüssigkeit bildend. Nach dem Abheben und Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Dampfbad

---

1) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1872. p. 378.

hinterblieb die Gerbsäure als eine zu einem schmutzig gelben Pulver zerreibliche Masse, in welcher schon diese Farbe auf die gleichzeitige Anwesenheit fremder Substanzen schliessen liess. Der Rückstand von der Aetherextraction wurde mit kochendem Alkohol behandelt, der Auszug eingedampft, mit Wasser macerirt und die Lösung mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt. Auch hier entstand kein Niederschlag, was durch einen geringen noch vorhandenen Alkoholgehalt erklärt werden muss, da bei einem vorhergehenden Versuche ein solcher erhalten werden konnte, wenn die Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei mit Kochsalz versetzt wurde. Beim Schütteln der ersteren mit Kochsalz versetzten Flüssigkeit mit Essigaether nahm derselbe die Gerbsäure vollständig auf. Das nach dem Verdunsten des Essigaethers zurückbleibende Präparat unterschied sich äusserlich nicht von dem aus dem Aetherauszuge erhaltenen, konnte demnach mit jenem zusammen weiterer Verarbeitung unterzogen werden. Beide Substanzen wurden vereint in Wasser gelöst, die zur Sättigung nöthige Menge Kochsalz hinzugefügt, der dabei entstehende dickbreiige, gelbe Niederschlag auf einem Flanelltuche gesammelt, mit gesättigter Kochsalzlösung gut gewaschen und mit 10procentiger Kochsalzlösung behandelt. Der dabei in Lösung gehende Theil enthielt die Gerbsäure, der unlösliche war ein Körper, welcher zu der Gruppe der Phlobaphene gezählt werden muss, den ich daher mit „Nupharphlobaphen“ bezeichnen will.

d. Die Gerbsäure konnte aus der Lösung in 10procentiger Kochsalzlösung durch Schütteln mit Essigaether darin übergeführt werden und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben auf dem Dampfbade als eine hellgelbe,

leicht zerreibliche Masse. Sie fällte Eisenoxydsalz schwarzblau und theilte im Uebrigen die Reactionen aller Gerbsäuren. In Wasser war sie klar löslich.

Bei dem Wunsche, ein zur Elementaranalyse verwendbares, wasserfreies Präparat zu erhalten, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, die Substanz bei erhöhter Temperatur zu trocknen, überzeugte mich jedoch dabei von der Unmöglichkeit, dieses Verfahren ohne gleichzeitig eintretende Zersetzung anwenden zu können. Schon wenn sie einige Zeit der Temperatur von  $95^{\circ}$  C. ausgesetzt war, trat starke Bräunung der Substanz ein, indem sich dabei eine Menge kleiner Bläschen bildeten, welche beim Rühren mit dem Glasstabe durch ihr Platzen ein knisterndes Geräusch verursachten. Ich wandte deshalb eine Substanz an, welche 2 Wochen über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet war und 0,22 % Aschenbestandtheile enthielt. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrome neben Kupferoxyd.

Es gaben 0,3363 g. = 0,3356 g. aschenfreier Substanz

0,6255 g.  $C O^2$  = 50,831 % C und

0,1225 g.  $H^2 O$  = 4,059 % H.

0,2918 g. = 0,2912 g. aschenfreier Substanz

0,5435 g.  $C O^2$  = 50,902 % C und

0,1035 g.  $H^2 O$  = 3,949 % H.

Die im Mittel daraus angegebenen Zahlen geben der Nuphargerbsäure die Formel  $C^{56}H^{56}O^{37}$

	gefunden	berechnet
C =	50,87	50,91
H =	4,00	4,24
O =	45,13	44,85

Zur Untersuchung des Bleisalzes wurden 3 g. der Gerbsäure in Wasser gelöst, mit neutralem Bleiacetat gefällt, der entstehende hellgelbe Niederschlag mit Wasser

gewaschen und getrocknet. Aber trotzdem ich bei diesen Manipulationen die möglichste Vorsicht beobachtete, zum Lösen und Nachwaschen stets gekochtes Wasser anwandte, das Waschen durch den Bunsen'schen Saugapparat beschleunigte und das Trocknen des Niederschlages ohne Anwendung von Wärme im Vacuum über Schwefelsäure sich vollziehen liess, hatte er doch nach Beendigung der Operation dunkelgrüne Farbe angenommen, wie aus den später zu beschreibenden Spaltungsproducten hervorgeht, ein Zeichen weit gegangener Zersetzung und Oxydation.

Nach dem Verbrennen, oxydiren mit Salpetersäure etc. hinterliessen 0,4625 g. des Bleisalzes 0,2245 g.  $PbO = 48,54\%$ .

Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome lieferten 0,6502 g.  
0,6273 g.  $CO^2$  und 0,0885 g.  $H^2O$ ,

Andere 0,6130 g. Substanz

0,5825 g.  $CO^2$  und 0,0861 g.  $H^2O$ ,

Es berechnen sich daraus im Mittel 26,13% C.  
1,54% H, 23,79% O und 48,54%  $PbO$ .

Es ist unmöglich die so erhaltenen Zahlen zur Berechnung einer Formel für die Gerbsäure zu verwerthen, da der Sauerstoffgehalt im Vergleiche zu dem der reinen Gerbsäure viel zu hoch gefunden ist, was nicht befremden kann, wenn man in Betracht zieht, dass die Leichtzersetzlichkeit der Gerbsäure eine überaus grosse ist, die Spaltungsproducte aber mit grosser Begier den Sauerstoff der Luft aufnehmen.

c. Ich komme jetzt auf die mit Nupharphlobaphen bezeichnete Substanz zurück, welche neben Gerbsäure durch Kochsalz gefällt wurde, jedoch von einer 10 procentigen Lösung dieses Salzes nicht aufgenommen wurde. Um sie möglichst rein zu erhalten, löste ich sie in heissem Wasser, sammelte die sich beim Erhalten ausscheidende syrupdicke Flüssigkeit auf dem Filter, wusch sie mit

kaltem Wasser und stellte sie in den Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk. Hier trocknetete sie binnen 24 Stunden zu einer glänzend schwarzen, amorphen, in dünnen Lagen braunroth durchsichtigen Masse zusammen. Ihr Gewicht betrug nur 5 g., wodurch jedoch kein Ausdruck für die Menge, in welcher sie in den Samen enthalten ist, gegeben wird, da bei der angewandten Reinigungsart der grösste Theil verloren geht. Denn obgleich sie bei der Behandlung mit kaltem Wasser an dieses kaum etwas abgibt, so bleibt doch ein bedeutender Theil in Lösung, wenn das Wasser erwärmt und dann wieder erkaltet wird. Ausser in warmem Wasser war sie löslich in Alcohol, Alkalilauge, einer concentrirten Gerbsäurelösung, sowie in Essigsäure. Aus den beiden letzten Lösungen konnte sie durch überschüssig zugesetztes Wasser wieder abgeschieden werden. In Aether war sie schwer löslich. Warme Salzsäure löste mit carminrother Farbe. Die Lösung in warmem Wasser gab mit Bleisalz, Kupfersalz, Leim und Eisen Niederschläge, der letztere war dunkel-schwarzblau gefärbt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bildete sie eine äusserst grossblasige Kohle und verbrannte diese schliesslich, ohne Asche zu hinterlassen.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,3548 g.

0,6822 g.  $\text{CO}_2 = 52,42\%$  C und 0,1227 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,89\%$  H.  
0,3088 g.

0,5930g.  $\text{CO}_2 = 52,37\%$  C. und 0,1035 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,72\%$  H.

Die sich im Mittel daraus ergebenden Zahlen entsprechen am besten der Formel  $\text{C}^{36} \text{H}^{10} \text{O}^{35}$

	gefunden	berechnet
C =	52,40%	52,46 %
H =	3,81%	3,82 %
O =	43,79%	43,72 %

Wegen der unpaaren Anzahl der Wasserstoffatome müsste diese Formel verdoppelt werden, was jedoch die Grösse des Moleküls nicht zulässt. Die Formel  $C^{56}H^{50}O^{35}$  verlangt 52,42 % C, 3,90 % H, 43,68 % O.

Sie zeigt in dieser Zusammensetzung einen niedrigeren Gehalt an Wasserstoff und falls man denselben als Wasser berechnet, einen höheren Sauerstoffgehalt als die Gerbsäure. Da jedoch ihre Eigenschaften sie der Gerbsäure nahe stellen, so kann ihre Entstehung aus derselben in folgender Weise aufgefasst werden:



f. 5 Kil. Rhizome der *Nymphaea alba* wurden kalt mit Alcohol von 95° extrahirt, vom Auszuge der Alcohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit etwa 2 Ltr. Wasser behandelt. Dieselben lösten bis auf einen verhältnissmässig geringen, grauen, schmierigen Rückstand, welcher durch Filtration von der Flüssigkeit entfernt wurde. Das Filtrat, mit etwa dem 4fachen Volum Wasser versetzt, liess sogleich, reichlicher beim Stehen über Eis einen grauen Niederschlag fallen, welcher an den Wandungen des Gefässes sich als eine dickbreiige, glänzend schwarze Masse absetzte. Dieselbe wurde durch Kneten mit Wasser gewaschen, dann über Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Sie stellte darauf eine schwarze, leicht zu einem grauen Pulver zerreibliche Masse dar. In wasserhaltigem Aether war sie fast vollständig löslich, durch absoluten Aether konnte sie in 2 Theile getheilt werden.

g. Der in Aether lösliche Theil, für welchen ich die Bezeichnung „Tannonymphacin“ vorschlage, stellte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine hellgelbe, amorphe, leicht zerreibliche Masse dar. Dieselbe war leicht löslich in wenig angewärmtem Wasser, aus welchem sie sich beim

Erkalten wieder ausschied. Eine concentrirte Gerbsäurelösung, ebenso Essigsäure löste sie gleichfalls, schied jedoch bei reichlichem Wasserzusatz wieder ab. Alkalilaugen nahmen sie mit Leichtigkeit auf, Säuren fällten daraus wieder. Die Lösung in heissem Wasser gab mit Bleiacetat, Kupferacetat und Leim - Niederschläge. Eisen fällte dunkel-schwarzblau.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab beim Verbrennen im Sauerstoffstrome folgende Zahlen:

	0,2920 g.
0,5503 g. CO <sup>2</sup> =	51,40 % C. und
0,1040 g. H <sup>2</sup> O =	3,96 % H.
	0,4105 g.
0,7748 g. CO <sup>2</sup> =	51,48 % C. und
0,1484 g. H <sup>2</sup> O =	4,02 % H.

Aus den sich im Mittel daraus ergebenden Zahlen berechnet sich für das Tannonymphaein die Formel C<sup>56</sup>H<sup>52</sup>O<sup>36</sup>.

	gefunden	berechnet
C =	51,44 %	51,69 %
H =	3,99 %	4,00 %
O =	44,57 %	44,31 %

h. Die neben dem Tannonymphaein durch Fällen mit Wasser erhaltene, in Aether unlösliche Substanz will ich wegen ihres ausgesprochenen phlobaphenartigen Characters mit „Nymphaeaphlobaphen“ bezeichnen. Um sie möglichst rein zu erhalten, löste ich sie in Alcohol, versetzte mit Wasser im Ueberschusse, sammelte den dadurch gebildeten Niederschlag auf dem Filter, wusch ihn mit kaltem Wasser und trocknete ihn über Schwefelsäure und Kalk. Auf diese Weise erhielt ich eine spröde, glänzend schwarze, amorphe Masse. Von dem Tannonymphaein unterschied sich dieselbe hauptsächlich durch die dunkle Farbe, die

Unlöslichkeit in absolutem Aether und eine viel schwerere Löslichkeit in heissem Wasser. Im Uebrigen zeigten diese beiden Körper grosse Uebereinstimmung. So bildete namentlich auch das Nymphaecaphlobaphen mit Essigsäure und Gerbsäure durch überschüssiges Wasser wieder zersetzbare Lösungen. Aus der heiss bereiteten wässrigen Lösung wurde es in gleicher Weise wie das Tannonymphaecin durch Bleiacetat, Kupferacetat, Leim und Eisensalz gefällt. Alkalien bildeten rothbraune durch Säuren wieder zersetzbare Lösungen.

Bei der Verbrennung gaben 0,3822 g. bei 100° C. getrockneter Substanz

$$0,7228 \text{ g. CO}_2 = 51,57 \% \text{ C. und}$$

$$0,1302 \text{ g. H}_2\text{O} = 3,785 \% \text{ H.}$$

$$0,4355 \text{ g.}$$

$$0,8179 \text{ g. CO}_2 = 51,50 \% \text{ C. und}$$

$$0,1441 \text{ g. H}_2\text{O} = 3,676 \% \text{ H}$$

Die im Mittel daraus resultirenden Zahlen lassen für das Nymphaecaphlobaphen die Formel  $\text{C}^{56}\text{H}^{48}\text{O}^{36}$  berechnen.

	gefunden	berechnet
C =	51,535	51,85 %
H =	3,73	3,70 %
O =	44,735	44,45 %

i. Ich komme nun zur Besprechung der in f. erwähnten Flüssigkeit, welche aus dem eingeeugten alkoholischen Auszuge durch Behandeln mit wenig Wasser erhalten, dann durch reichlichen Wasserzusatz von den dadurch fällbaren Substanzen befreit wurde. Um aus ihr die Gerbsäure zu isoliren, versetzte ich sie mit Bleiacetat, sammelte den in reichlicher Menge entstehenden Niederschlag auf dem Filter, wusch ihn mit destillirtem Wasser und zerlegte ihn noch feucht durch Schwefelwasserstoff. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit verdrangte ich

den  $\text{SH}^2$  durch  $\text{CO}^2$  und versetzte sie mit der zur Sättigung nöthigen Menge Kochsalz. Es schied sich sogleich eine dunkelgelbe, zähe Masse aus, von welcher die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte. Proben der letzteren gaben beim Schütteln mit Aether an diesen ausser geringen Mengen Gallussäure noch reichlich Gerbsäure ab, da mir jedoch der Niederschlag eine grössere Garantie für die Abwesenheit fremder Substanzen bieten musste, so habe ich ihn allein zur Reindarstellung der Gerbsäure verwandt. Zu diesem Zwecke wusch ich ihn mit gesättigter Kochsalzlösung und behandelte ihn dann wiederholt mit einer 13procentigen Lösung desselben Salzes, wobei er nur zum Theil gelöst wurde.

h. Den in verdünnter Kochsalzlösung unlöslichen Theil will ich wegen seiner nahen Beziehungen zur Gerbsäure als „unlösliche Gerbsäure“ bezeichnen, indem ich dabei dem Beispiele J. Löwes<sup>1)</sup> folge, welcher einen durch dieselben Eigenschaften ausgezeichneten Körper aus der Eichenrinde in gleicher Weise isolirt und benannt hat. Durch Kneten mit kaltem Wasser befreite ich ihn möglichst von anhängenden Verunreinigungen und stellte die, eine dickbreiige Masse bildende Substanz, über Schwefelsäure und Kalk, woselbst sie nach kurzer Zeit zu einer glänzend schwarzen, 80 g. an Gewicht betragenden, amorphen, leicht zu einem rothbraunen Pulver zerreiblichen Masse eintrocknete. Um dieselbe weiter zu reinigen, löste ich sie in angewärmtem Wasser, liess die Lösung erkalten, goss von der sich dabei ausscheidenden, dicken schwarzen Masse die überstehende Flüssigkeit klar ab, wusch den Niederschlag mit kaltem Wasser und trocknete ihn dann wieder über Schwefelsäure und Kalk.

1) Zeitschrift für analytische Chemie. 1881. p. 208.

Von dem Phlobaphen und den Tannonymphacien unterscheidet sich dieser Körper hauptsächlich dadurch, dass er aus einer durch Gerbsäure oder Essigsäure hervorbrachten wässrigen Lösung bei reichlichem Wasserzusatz nichtgefällt wird. Dieser Umstand erklärt auch seine Trennung von jenen beiden ihm nahe stehenden Körpern. Mit Hilfe der Gerbsäure wurden alle 3 an und für sich in Wasser unlöslichen Körper aus dem Alkoholextracte in die wässrige Lösung übergeführt, das Phlobaphen und das Tannonymphacien durch überschüssig zugesetztes Wasser gefällt, die unlösliche Gerbsäure dagegen in Lösung gehalten.

Von den sonstigen Eigenschaften dieses Körpers will ich hervorheben, dass er in der heiss bereiteten wässrigen Lösung Leim, Bleiacetat, Kupferacetat und Alkaloide fällt. Eisen fällt dunkelblauschwarz. Durch Natronlauge wurde er gelöst, durch Säure wieder gefällt. In kaltem Wasser war er fast unlöslich, floss jedoch damit beim Stehen zu einer dickbreiigen Masse zusammen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech gab er zuerst eine äusserst grossblasige Kohle und verbrannte diese schliesslich ohne Zurücklassung einer Asche.

Zur Elementaranalyse wurde eine Substanz angewandt, welche längere Zeit über Schwefelsäure, dann einige Stunden bei 100° C. getrocknet worden war. Es gaben 0,3027 g. Substanz.

$$0,5185 \text{ g. CO}_2 = 49,40\% \text{ C und}$$

$$0,1110 \text{ g. H}_2\text{O} = 4,07\% \text{ H.}$$

$$0,2959 \text{ g.}$$

$$0,5359 \text{ g. CO}_2 = 49,41\% \text{ C und}$$

$$0,1078 \text{ g. H}_2\text{O} = 4,05\% \text{ H.}$$

Die im Mittel daraus erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel

	$C^{56} H^{56} O^{10}$	
	berechnet	gefunden
C =	49,12 %	49,405 %
H =	4,09 %	4,06 %
O =	46,78 %	46,535 %

Ebensowenig wie bei der Nuphargerbsäure wollte es mir bei dieser Substanz gelingen ein Bleisalz ohne Spaltung des Moleculs und gleichzeitig eintretende Oxydation zu erhalten. Obgleich ich die dort beschriebenen Vorsichtsmaassregeln auch hier anwandte, nahm das Salz nach dem Trocknen eine grüne Farbe an, welche in gleichem Maasse wie dort ein untrügliches Zeichen weit gegangener Zersetzung ist. Das Fallen geschah mittelst neutralem Bleiacetat aus einer Lösung der Gerbsäure in 50procentigem Alcohol.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome gaben 0,7229 g. des Salzes

0,8344 g.  $CO_2$  = 31,47 % C und

0,1222 g.  $H_2O$  = 1,88 % H.

0,5972 g.

0,6920 g.  $CO_2$  = 31,62 % C und

0,1020 g.  $H_2O$  = 1,89 % H.

0,4920 g. lieferten nach dem Verbrennen und Oxydiren mit Salpetersäure 0,1985 g.  $PbO$  = 40,28 %.

Im Mittel aus den gefundenen Zahlen berechnet sich für C = 31,545 %, H = 1,885 %, O = 26,29 %.

1. Zur Darstellung der eigentlichen Gerbsäure verwandte ich, wie oben berichtet, die in i durch Behandeln des durch Kochsalz erzeugten Niederschlages mit 13procentiger Kochsalz-Lösung erhaltene Flüssigkeit. Dieselbe wurde wiederholt mit Essigaether geschüttelt, letzterer

dann abgehoben, zuerst auf dem Wasserbade grösstentheils abdestillirt und der Rest in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade verdunstet. Es hinterblieb darauf die Gerbsäure als eine leicht zu einem hellgelben Pulver zerreibliche, in dickeren Lagen braunroth durchsichtige, amorphe spröde Masse. In ihren Reactionen zeigte sie mit den bekannten Gerbsäuren vollkommene Uebereinstimmung.

Mit gleich schlechtem Erfolge wie bei der Nuphargerbsäure versuchte ich es auch hier das Trocknen bei erhöhter Temperatur vorzunehmen. Schon bei 90° C. trat Zersetzung ein, welche sich durch unvollständige Löslichkeit der Substanz in kaltem Wasser zu erkennen gab. Ich musste mich deshalb begnügen zur Elementaranalyse eine Substanz anzuwenden, welche mehrere Wochen über Schwefelsäure und Kalk getrocknet worden war. Sie enthielt 0,50 % Asche.

Bei der Verbrennung lieferten 0,3231 g. = 0,3215 g. aschenfreier Substanz

$$0,5901 \text{ g. CO}^2 = 50,01 \% \text{ C und}$$

$$0,1267 \text{ g. H}^2\text{O} = 4,38 \% \text{ H.}$$

$$0,3455 \text{ g.} = 0,3438 \text{ g. aschenfreier Substanz}$$

$$0,6338 \text{ g. CO}^2 = 50,28 \% \text{ C und}$$

$$0,1359 \text{ g. H}^2\text{O} = 4,39 \% \text{ H.}$$

Die sich im Mittel daraus ergebenden Zahlen lassen für die Nymphaeagerbsäure die Formel  $\text{C}^{56} \text{H}^{58} \text{O}^{38}$  berechnen.

	gefunden	berechnet
C =	50,145 %	50,22 %
H =	4,385 %	4,335 %
O =	45,47 %	45,445 %

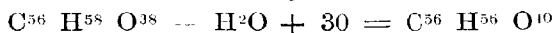
Diese Zusammensetzung lässt die sehr einfachen Relationen der Nymphaeagerbsäure zur Nuphargerbsäure er-

kennen. Man könnte Letztere für ein Anhydrid der Ersteren ansehen, denn es ist



Ich will jedoch auch die Möglichkeit zugestehen, dass der untersuchten Nymphaeagerbsäure noch etwas Feuchtigkeit mechanisch anhing und dass beide Gerbsäuren demnach isomer wären. Mit Sicherheit die vollkommene Abwesenheit des Wassers zu constatiren ist bei beiden untersuchten Substanzen leider unmöglich.

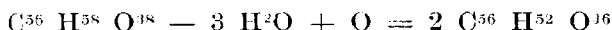
Da in der Gerbsäure wohl ohne Zweifel die Muttersubstanz der ihr verwandten, oben beschriebenen 3 Körper zu suchen ist, so will ich die sich aus den Formeln ergebenden Beziehungen hier gleichfalls erörtern. Es würde sich vor der Hand die Entstehung der unlöslichen Gerbsäure aus der löslichen in folgender Weise erklären:



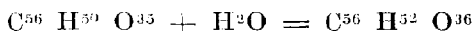
In einfachster Weise leitet sich ferner von der unlöslichen Gerbsäure das Phlobaphen ab. Die Entstehung des Letzteren muss durch Abspaltung von Wasser aus der Ersteren in folgender Weise gedacht werden;



Das Tannonymphacin kann in diese Reihe nicht gut untergebracht werden, wie es denn überhaupt sich durch seine Löslichkeit in Aether scharf von den obigen Körpern unterscheidet. In seinem Sauerstoff steht es zwischen der eigentlichen und der unlöslichen Gerbsäure, da letztere jedoch auch mehr Wasserstoff besitzt, eine gleichzeitige Aufnahme von Wasser und Sauerstoff hier jedoch nicht angenommen werden kann, so muss es als ein besonderes Umwandlungsproduct der Gerbsäure durch Abspaltung von Wasser und Aufnahme von Sauerstoff in folgender Weise aufgefasst werden:



Ich will hier noch besonders darauf aufmerksam machen, dass die Beziehungen des Tannonympheins zur Nymphaeagerbsäure genau dieselben sind wie diejenigen des Nupharphlobaphens zur Nuphargerbsäure, und dass ferner diese beiden phlobaphenartigen Substanzen zu einander in derselben Beziehung stehen, wie die Gerbsäuren, denen sie, wie anzunehmen, ihre Entstehung verdanken, dass nämlich das Nupharphlobaphen ein Anhydrid des Tannonymphaeins ist:



Gleich schlechten Erfolg wie bei den Versuchen mit den vorher beschriebenen Gerbsäuren zur Darstellung von Bleisalzen hatte ich auch mit der Nymphaeagerbsäure. Auch hier zeigte die sich beim Trocknen des Niederschlages bildende grüne Farbe die eingetretene Zersetzung an.

Es wurden beim Verbrennen des trockenen Bleisalzes in 0,5205 g. 0,1969 g. PbO ermittelt = 37,83 %.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,6905 g.

0,7520 g. CO<sup>2</sup> = 29,70 % C und

0,1188 g. H<sup>2</sup>O = 1,91 % H.

0,7014 g.

0,7752 g. CO<sup>2</sup> = 30,01 % C und

0,1192 g. H<sup>2</sup>O = 1,89 % H.

## Die Spaltungsproducte der Gerbsäuren der Nymphaeaceen.

### Nymphaeagerbsäure.

a. 5 g. der aus den Rhizomen der Nymphaea dargestellten Gerbsäure wurden in destillirtem, vorher gekochtem Wasser gelöst, der Lösung Schwefelsäure bis zum Gehalte von 1,4 % zugefügt und dieselbe dann derart in ein Glasrohr eingeschmolzen, dass dieses mit dem Inhalte fast gefüllt war. Schon bei dieser Operation, welche ein gelindes Erwärmen des oberen Theiles der Röhre unvermeidlich macht, schied sich ein gelbes Pulver ab. Dasselbe nahm während des nun folgenden Erwärmens im Wasserbade an Menge bedeutend zu. Nachdem das Erwärmen sechs Stunden fortgesetzt worden war, wurde die Röhre zerbrochen und die Flüssigkeit durch Filtration vom Niederschlage getrennt. Letzterer bestand aus gelben mikroskopisch kleinen Krystallen, die in allen ihren Reactionen vollkommene Uebereinstimmung mit der Ellagsäure zeigten. Hervorheben will ich hier namentlich die von Merklein und Wöhler beobachtete Reaction mit Eisenchlorid, welches zuerst grünlich, dann tief schwarzblau färbte. Concentrirte Schwefelsäure löste in der Kälte, leichter beim Erwärmen mit gelber Farbe und schied bei Zusatz von Wasser wieder ab. Weingeist und Aether lösten fast garnicht, Wasser auch beim Kochen sehr wenig. Natronlauge löste mit rothgelber Farbe und schied bei Säurezusatz wieder ab.

Bevor ich die Substanz der Elementaranalyse unterwarf, trocknete ich sie bei  $135^{\circ}$  C. da nach Merklein und Wöhler die Ellagsäure schon bei  $120^{\circ}$  ihr Krystallwasser bis auf ein Molekül abgibt.

Es gaben 0,1113 g.

0,2120 g.  $\text{CO}_2 = 51,95\%$  und

0,0291 g.  $\text{H}_2\text{O} = 2,905\%$  H.

Die Formel der bei  $120^{\circ}$  getrockneten Ellagsäure =  $\text{C}^{14} \text{H}^6 \text{O}^8 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt 52, 50 % C und 2,5 % Wasserstoff.

b. Die von der Ellagsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde behufs Entfernung der Schwefelsäure mit Baryumcarbonat behandelt. Da die Menge des sich dabei bildenden Bodensatzes unverhältnissmässig gross erschien, beim Erwärmen jedoch sich verringerte, so filtrirte ich heiss. Beim Erkalten des Filtrates schied sich ein Niederschlag aus, welcher jedoch sogleich eine Secundärzeretzung, wahrscheinlich durch Oxydation, zu erleiden schien, da er sich anfangs bei gelindem Erwärmen wieder löste, nach kurzer Zeit jedoch selbst durch Kochen nicht mehr vollständig in Lösung zu bringen war.

Die Ausscheidung dieser Substanz dauerte auch nach dem Erkalten und Stehen über Eis noch geraume Zeit fort, so dass sie nicht als ein directes Spaltungsproduct der Gerbsäure angesehen werden kann, sondern als ein Oxydationsproduct eines solchen. Um sie weiter zu untersuchen, sammelte ich sie auf dem Filter, wusch sie mit wenig destillirtem Wasser und behandelte sie mit absolutem Alcohol. Es ging dabei nur ein Theil in Lösung, welcher nach dem Verdunsten des Alcohols als eine hellgelbe, amorphe Masse zurückblieb. Dieselbe stimmte in ihren Reactionen wesentlich mit denjenigen der Phlobaphene überein. Sie war unlöslich in Aether, kaltem Wasser

in verdünnter Salzsäure und in Schwefelsäure. In Essigsäure und in Natronlauge war sie leicht löslich, beim Neutralisiren der ersteren Lösung mit Alkali und der zweiten mit Säure schied sie sich wieder ab. In concentrirter gerbsäurehaltiger Flüssigkeit war sie löslich, konnte jedoch durch reichlichen Wasserzusatz wieder gefällt werden. Die heiss bereitete wässrige Lösung fällte Leim, Bleiacetat und Kupferacetat. Von dem aus *Nymphaea* erhaltenen Phlobaphene unterschied sie sich hauptsächlich durch Reaction gegen Eisenoxyduloxysalz, welches eine schön violette Färbung mit einem Stich in blau und nach kurzer Zeit einen dunkel blauvioletten Niederschlag hervorbrachte.

Der in Alcohol unlösliche Theil muss als ein Oxydationsproduct jener Substanz angesehen werden. Er konnte weder durch heisses Wasser, noch durch gerbsäurehaltiges in Lösung gebracht werden. Essigsäure löste erst beim Erwärmen, concentrirte Schwefelsäure gab damit eine durch Wasser wieder zersetzbare Lösung. Natronlauge löste mit ziegelrother Farbe.

c. Was nun die zuerst von der Ellagsäure, dann vom Baryumsulfat und der phlobaphenartigen Substanz abfiltrirte Flüssigkeit anbetrifft, so konnte aus einer Probe derselben durch Ammoniak ein Niederschlag erhalten werden, welcher sich im Ueberschusse desselben unter Eintritt grüner Farbe wieder löste. Natronlauge fällte gleichfalls ohne im Ueberschusse sogleich wieder zu lösen. Ich wandte daher Letztere zum Fällen an. Der entstandene Niederschlag hatte hellgelbe Farbe und ein verhältnissmässig grosses Volum. Er löste sich in heissem Wasser, so wie in verdünnten Säuren. Die heiss bereitete wässrige Lösung reducirte Silber; Eisenschlorid bewirkte in ihr eine schön violette Färbung und nach einiger Zeit

einen dunkel-schwarzvioletten Niederschlag. Blei- und Kupferacetat fällten, Leim blieb ohne Einwirkung. Die von diesem Niederschlage anfangs gelb ablaufende Flüssigkeit färbte sich schon nach einigen Minuten grün, Alkali stellte die frühere Färbung mit einer dunkleren Nuance für eine kurze Zeit wieder her. Sehr bald lief auch statt der gelben Flüssigkeit nur grün gefärbte ab, in welcher die frühere Färbung durch Alkali nicht mehr hervor gebracht werden konnte. Säuren führten sie in hellweinroth über. Beim Schütteln der grünen Flüssigkeit mit Aether nahm derselbe keine Färbung an, die rothe Farbe dagegen ging in geringem Grade in Aether über. Es hinterblieb nach dem Verdunsten desselben ein Weniges einer hellrothen, schmierigen Masse, welche an der Luft, wahrscheinlich durch Aufnahme von Ammoniak, bald grün wurde.

Dass die grüne Färbung der auf dem Filter befindlichen Substanz durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht, geht daraus hervor, dass das beim Waschen angewandte Wasser fortdauernd gleichmässig, tiefgrün abliefe. Die Substanz auf dem Filter dagegen färbte sich gleichfalls binnen weniger Minuten an der Oberfläche dunkler und als ich das Nachwaschen unterbrach und sie vom Filter nahm, zeigte sie von der Spitze desselben bis zur Oberfläche alle Farbenübergänge von schmutzig gelb bis dunkelgrün und grünblau.

Ich muss übrigens hier bemerken, dass auch die ursprüngliche durch Natronlauge gefällte Substanz nicht direct durch Spaltung der Gerbsäure hervorgegangen sein kann, sondern erst durch Oxydation eines Spaltungsproductes entstehen musste, denn als ich die Flüssigkeit gleich nach dem Zerbrechen der Glasröhre mit Alkali prüfte, bewirkte dasselbe keinen Niederschlag. Eine Be-

stätigung dieser Annahme glaube ich darin zu finden, dass das Filtrat fortfuhr hellgefärbte Niederschläge abzuscheiden, welche sich auf dem Filter sogleich wieder grün färbten und sich beim Waschen mit Wasser wieder lösten. Es muss demnach, während ich das Fällen mit Alkali vornahm noch etwas des ursprünglichen Spaltungsproductes in der Flüssigkeit vorhanden gewesen sein.

In den beschriebenen Eigenschaften zeigt diese Substanz viel übereinstimmendes mit der Grünsäure Runges<sup>1)</sup> und der Viridinsäure. Runge bezeichnet eine zuerst aus *Scabiosa succina*, später aus einer Reihe anderer Pflanzen erhaltene Säure mit „grüniger Säure“ und das sich bei Zusatz von Alkali an der Luft bildende Oxydationsproduct derselben mit „Grünsäure“. In gleicher Weise, wie ich bei meiner Substanz, beobachtete er den schnelleren Uebergang der gelben Farbe in die grüne bei Gegenwart von Ammoniak als bei derjenigen von Natron. Die grüne Lösung der Grünsäure verschwindet bei Säurezusatz unter Abscheidung braunrother Flecken, was ich bei meiner Substanz nicht wahrgenommen habe. Da jedoch die reine Grünsäure an und für sich in Wasser leicht löslich ist, so dürfte dieser Umstand kein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal abgeben.

Ich glaube ferner aus dem Umstande, dass das von dem Niederschlage ablaufende Waschwasser sehr bald neutral reagirend ablief, dass entweder derselbe schon eine Verbindung einer Säure mit dem Alkali ist, oder dass doch die grüne Substanz eine solche repräsentirt.

Nach dem Trocknen des Niederschlages im Vacuum über Schwefelsäure hatte er eine dunkel-blaugrüne Farbe

---

1) Die Literatur über diese Körper findet sich in Gmelins Handbuch der Chemie angegeben. Arbeiten neueren Datums scheinen nicht geliefert worden zu sein.

angenommen, leider jedoch zugleich eine weit gegangene Zersetzung erlitten, welche sich durch Unlöslichkeit in heissem Wasser so wie in verdünnten Säuren zu erkennen gab.

d. Im weiteren Gange der Untersuchung der Spaltungsproducte schüttelte ich die grüne Flüssigkeit mit Aether, verdunstete denselben, nahm den Rückstand in verd. Salzsäure auf und schüttelte dieselbe abermals mit Aether. Nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers in einer Glasschale hinterblieben die charakteristischen Krystallformen der Gallussäure, welche sich ausserdem durch das Zutreffen aller ihr zukommenden Reactionen zu erkennen gab. Die Annahme, dass diese Säure als Verunreinigung in der Gerbsäure enthalten gewesen sei, muss hier ausgeschlossen werden, da ich mich von der Reinheit meines Praeparates überzeugt habe, ausserdem die verhältnissmässig grosse Menge, in welcher sie hier erhalten wurde, einen solchen Gedanken nicht aufkommen liess.

f. Nach dem Abheben des Aethers unterwarf ich die wässrige Flüssigkeit einer fractionirten Fällung mit Bleiacetat. Der erste Niederschlag war dunkel-grünblau gefärbt, die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit reducirte die Fehling'sche Lösung, nachdem jedoch aus ihr durch Bleiacetat das dadurch Fällbare entfernt war, that sie es nicht mehr. Es muss demnach noch die Anwesenheit eines die alkalische Kupferlösung reducirenden, Blei fällenden Körpers angenommen werden, möglicher Weise die Muttersubstanz einer der vorher beschriebenen Körper.

Die Resultate dieser Versuche nochmals kurz recapitulirend, habe ich als Spaltungsproducte der Nymphaeagerbsäure gefunden:

1. Ellagsäure.

2. Eine Substanz, welche durch schnelle Sauerstoffaufnahme aus der Luft in einen phlobaphenartigen Körper übergeht.

3. Eine Substanz, welche durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in 2 Phasen Körper liefert, die in ihren Eigenschaften mit der grünigen Säure und der Grünsäure oder der Viridinsäure grosse Uebereinstimmung zeigen.

4. Gallussäure.

Zucker habe ich weder unter den Spaltungsproducten dieser, noch einer anderen der von mir untersuchten Gerbsäuren nachweisen können.

Da eine derartig grosse Menge von Spaltungsproducten, wie sie oben angegeben sind, bisher noch bei keiner bekannten Gerbsäure beobachtet worden ist, so musste Zweifel an der einheitlichen chemischen Beschaffenheit des von mir untersuchten Körpers entstehen. Um mir darin einige Gewissheit zu verschaffen löste ich 5 g. der Gerbsäure in Wasser und unterwarf sie einer 3maligen fractionirten Fällung mit neutralem Bleiacetat. Die Niederschläge wurden einzeln gesammelt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Filtrate vom Schwefelblei durch  $\text{CO}_2$  vom Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs befreit, einzeln in Glasröhren gefüllt und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zum Gehalte von 1,4% im Wasserbade erhitzt. Aus allen 3 Flüssigkeiten hatte sich Ellagsäure ausgeschieden. In dem nun folgenden Gange der Untersuchung, welche in obiger Weise ausgeführt wurde, erhielt ich aus allen drei Flüssigkeit genau dieselben Substanzen, wie es schien, in genau gleichen Mengenverhältnissen wie oben. Da die dabei erzielten Resultate mit den oben beschriebenen übereinstimmen, so will ich sie hier nicht weiter anführen.

Ausser in diesem Versuche glaube ich einen Beleg für die einheitliche Beschaffenheit der untersuchten Sub-

stanz in der sich aus der Formel ergebenden fast gleichen Zusammensetzung der Nymphaea- und Nuphargerbsäure erblicken zu müssen, da ausserdem auch letztere eine Reihe von Spaltungsproducten liefert, die sich denjenigen der ersteren theils gleich, theils sehr ähnlich verhalten. Wie weit aber müsste ein Zufall reichen, welcher zwei oder mehr Körper in verschiedenen Pflanzengattungen und Pflanzentheilen in genau gleichen Mengenverhältnissen zu einander entstehen lässt? Die Resultate der quantitativen Analysen haben kein einziges derartiges Resultat aufzuweisen.

#### Unlösliche Nymphaeagerbsäure.

a. 5 g. unlöslicher Nymphaeagerbsäure wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure bis zum Gehalte von 1,4% yersetzt, in eine Glasröhre gethan, dieselbe bis auf das kleinste Luftvolum zugeschmolzen und 14 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es hatte sich dabei eine braune zusammenhängende Masse ausgeschieden, von welcher die Flüssigkeit klar abgossen wurde. Um sie von der möglicher Weise nach vorhandenen ursprünglichen Substanz zu befreien, behandelte ich sie zuerst mit verdünnter Essigsäure, dann aber mit absolutem Alcohol, worin sie sich theilweise löste.

Der in Alcohol unlösliche Theil bestand aus mikroskopisch kleinen Krystallen, welche sich durch Reactionen als Ellagsäure zu erkennen gaben. Von der aus der löslichen Gerbsäure dargestellten gleichen Säure unterschied sie sich nur durch etwas dunklere Farbe, was nicht befremden kann, wenn man in Betracht zieht, dass die Ellagsäure grosse Neigung hat Farbstoffe aufzunehmen, der mit ihr zusammen ausgeschiedene braune Theil jedoch einen solchen repräsentirt.

b. Der bei der Behandlung mit Alcohol in Lösung gegangene Theil stimmte in allen seinen Reactionen mit der in b. aus der eigentlichen Gerbsäure erhaltenen, dort durch Oxydation eines Spaltungsproductes entstandenen phlobaphenartigen Substanz überein. Er war unlöslich in absolutem Aether, Salzsäure und verd. Schwefelsäure, löslich in einer concentrirten Gerbsäurelösung und conc. Essigsäure. Die heiss bereitete wässrige Lösung fällte Leim, Bleiacetat, Kupferacetat, Eisenoxyduloxysalz violett.

Es ist wahrscheinlich, dass diese aus den beiden Gerbsäuren enthaltenen Substanzen mit einander identisch sind, ihre verschiedene Entstehungsweisen dagegen erklären sich bei Betrachtung der für ihre Muttersubstanzen gefundenen Formeln auf die einfachste Weise. Während die unlösliche Gerbsäure als sauerstoffreichere Substanz diesen Körper sogleich bilden konnte, vermochte die lösliche Gerbsäure nur das Vorproduct derselben und erst durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft die Substanz selbst zu bilden.

c. Was nun die in der Glasröhre befindliche Flüssigkeit anbetrifft, so schied auch diese nach dem Behandeln mit  $\text{BaCO}_3$  und heissem Filtriren beim Erkalten einen Niederschlag ab, welcher sich jedoch von dem in gleicher Weise aus der löslichen Gerbsäure erhaltenen dadurch unterschied, dass er in verdünnter Gerbsäurelösung, sowie in Essigsäure leicht löslich war. Durch diese Eigenschaft entfernt er sich von den Phlobaphenen und stellt sich der ihn abgechiedenen Muttersubstanz nahe. In den übrigen Reactionen verhielt er sich der auf dieselbe Weise aus der Nymphacagerbsäure erhaltenen Substanz vollständig gleich, namentlich auch in der schön violetten Färbung, welche Eisenchlorid in seiner Solution bewirkte.

d. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit unterschied sich in keiner Weise von derjenigen, welche von

dem in gleicher Weise entstandenen Niederschläge nach Abfiltriren von demselben aus der Nymphaeagerbsäure erhalten wurde. Auch hier konnte durch Fällen mit Alkali der gleiche, sich schnell oxydirende Körper erhalten werden, ferner durch Schütteln mit Aether Gallussäure in diesen überführt werden und eine durch Bleiacetat fällbare, die alkalische Kupferlösung reducirende Substanz wahrgenommen werden. Da der Gang der Untersuchung derselbe, die Resultate genau gleiche waren, so glaube ich auf nähere Beschreibung verzichten zu können.

Die Resultate meiner Versuche kurz zusammenfassend, habe ich als Spaltungsproducte der unlöslichen Nymphaeagerbsäure nachweisen können:

- 1) Ellagsäure.
- 2) Eine phlobaphenartige Substanz.
- 3) Einen Körper, welcher durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft schnell in eine der ursprünglichen ähnliche Substanz übergeht.
- 4) Einen Körper, welcher durch schnelle Sauerstoffaufnahme in eine der grünigen Säure ähnliche Substanz übergeht.
- 5) Gallussäure.

#### Nuphagerbsäure.

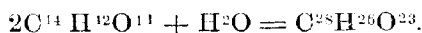
a. 5 g. der aus den Samen des Nuphar luteum dargestellten Gerbsäure wurden in 1,4procentige Schwefelsäure gelöst und in einer bis auf das kleinste Luftvolum zugeschmolzenen Glasröhre 10 Stunden im Wasserbade bei 100° erhitzt. Es schied sich dabei allmählig ein rothbraunes Pulver ab, welches theils lose in der Flüssigkeit schwamm, theils sich fest an den Wandungen der Röhre angesetzt hatte. Nach dem Zerbrechen derselben wurde es auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen. Es

bestand aus deutlich unter dem Mikroskope erkennbaren Krystallen, die an Grösse diejenigen der aus Nymphaeagerbsäure erhaltenen Ellagsäure bei weitem überragten. — Sie lösten sich nicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Aus der durch conc. Schwefelsäure hervorgebrachten Lösung konnten sie durch Wasser wieder gefällt werden. Natronlauge färbte sich damit gelbbraun, ohne indessen merkliches zu lösen, die Substanz nahm bei Behandlung damit zuerst gelbe, dann gelblich-grüne Farbe an. Eisenchlorid färbte sich damit erst nach Verlauf einiger Stunden hellgrün, binnen 24 Stunden allmählig dunkelgrün bis grünblau.

Mit dem mir nach Ermittlung dieser Reactionen gebliebenen Reste der Substanz nahm ich eine Elementaranalyse vor. Es gaben 0,0628 g.

0,1070 g.  $\text{CO}_2 = 46,47\%$  C. u. 0,0224 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,96\%$  H.

Dieses Resultat würde auf die Formel  $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^{23}$  führen und auf einfache Relationen dieses Körpers zur Ellagsäure schliessen lassen, denn sie enthält, wie aus folgendem Schema ersichtlich,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  mehr als diese Säure im lufttrockenen Zustande:



Um so mehr muss ich es bedauern, dass mir augenblicklich nicht mehr Material zur Verfügung stand, um eine eingehendere Untersuchung namentlich mit der bei höherer Temperatur getrockneten Substanz vornehmen zu können. Es müsste bei einer solchen vor der Hand darauf ankommen nachzuweisen, wie viel Krystallwasser in der lufttrockenen Substanz enthalten sei und ob sie nicht in derselben Beziehung zur Ellagsäure steht, wie die sie abspaltende Nuphargerbsäure zur Nymphaeagerbsäure. Sie würde danach vielleicht ein Anhydrit derselben repräsentiren, welches mit 8 Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Jedenfalls legt ihr Verhalten gegen Natronlauge und Eisenchlorid eine

solche Vermuthung nahe. Es müssten in diesem Falle erst die beiden zusammenhängenden Moleküle von einander gespalten werden, um gegen die genannten Agentien in beschriebener Weise einwirken zu können.

b. Die aus der Röhre herausgenommene Flüssigkeit gab, nachdem ich sie durch Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit hatte, mit Alcohol einen Niederschlag, welcher jedoch, wie es schien, schnell eine Veränderung durch Sauerstoffaufnahme erfuhr, da er sich nach dem Waschen mit Alcohol nicht mehr vollständig in Wasser löste. Die damit bewirkte Lösung gab mit Alcohol, Leim und Eisen Niederschläge, der letztere war blauschwarz. Sie fällte Silber, wie es schien unter theilweiser Reduction. Mit Ammoniak färbte sie sich allmählig, schneller beim Schütteln grün, Säuren führten diese Farbe in weinroth über. Nach längerem Stehen schieden sich aus der ursprünglichen Flüssigkeit hellgelb gefärbte Flocken aus.

Den durch Wasser nicht wieder in Lösung zu bringenden Theil habe ich nicht näher untersucht. Er war selbst in Natronlauge nur zum Theil löslich, musste daher aus 2 oder mehr durch verschiedene Grade der Oxydation entstandene Producte eines Spaltungsprocesses der Gerbsäure bestehen.

c. Die von dem durch Alcohol hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit befreite ich durch Abdunstenlassen vom Alcohol und schüttelte sie darauf mit Aether. Nach dem Abheben desselben und Verdunsten in einer Glasschale hatten sich an den Wänden derselben etwa 3 mm. lange Krystallnadeln angesetzt, welche nur in der Mitte des Bodens mit derberen, säulenförmigen Krystallen bedeckt waren. Ueber letztere hatte sich noch eine Leim fällende, amorphe Substanz, wahrscheinlich unzersetzte Gerbsäure gelagert. Nachdem ich dieselbe durch Waschen mit wenig

kaltem Wasser entfernt hatte, versuchte ich in der rückständigen Krystallmasse durch verschiedene Lösungsmittel die Trennung der beiden, durch ihre Form sich unterscheidenden Körper zu bewerkstelligen, erhielt jedoch keine befriedigenden Resultate. In den Reactionen stimmte diese Substanz vollständig mit der Gallussäure überein, während alle Versuche auf diese Weise noch einen anderen Körper nachzuweisen erfolglos blieben. Ich will hier noch bemerken, dass auch J. Löwe<sup>1)</sup> bei Untersuchung der Gallusgerbsäure eine in Säulen krystallisirende Gallussäure beobachtet hat.

d. In der vom Aether getrennten Flüssigkeit wurde beim Versetzen mit Ammoniak ein fast citronengelber Niederschlag erhalten, welcher seiner ausserordentlichen Voluminösität wegen der ganzen Flüssigkeit eine breiartige Consistenz gab. Er färbte sich schon innerhalb einiger Secunden grün bis grünblau. In seinen Reactionen zeigte er mit der aus Nymphaeagerbsäure erhaltenen gleichen Substanz keinerlei Unterschiede, so dass er für identisch mit derselben gehalten werden muss.

e. Die weiteren mit der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erzielten Resultate stimmten mit den bei gleichem Gange der Untersuchung aus Nymphaeagerbsäure erhaltenen vollkommen überein; ich glaube daher ihre nähere Beschreibung unterlassen zu dürfen.

Die Resultate dieser Versuche zusammenfassend, habe ich als Spaltungsproducte der Nuphargerbsäure gefunden:

1. Eine der Ellagsäure nahe stehende Substanz.
2. Einen durch Alcohol fällbaren, Leim fällenden Körper.
3. Gallussäure.
4. Eine Substanz, welche durch Sauerstoffnahme in einen der grünigen Säure ähnlichen Körper übergeht.

1) A. a. O.

## Rückblick.

Mangel an Zeit hindert mich leider meine Arbeit fortzusetzen und mannigfache Lücken, welche sich in derselben noch finden auszufüllen. Ich habe bei meinen Versuchen namentlich das Ziel im Auge gehabt durch quantitative Analysen einen Ueberblick über die Mengenverhältnisse zu erlangen, in welchen die beiden verwandten Pflanzen ihr Baumaterial in ihren verschiedenen Theilen ausbilden, ferner die sie characterisirenden Bestandtheile zu isoliren und genauer kennen zu lernen. Eine eingehendere chemische Untersuchung aller in der Pflanze enthaltenen Körper würde die Kräfte eines Einzelnen übersteigen.

Wenn es mir gestattet ist aus zwei untersuchten Pflanzen Schlüsse auf die ganze Familie zu ziehen, so möchte ich in erster Linie die Gerbsäuren, dann die Alkaloide und bei Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse noch die Stärke als Körper hervorheben, welche den Nymphaeaceen einen ausgeprägten chemischen Character verleihen.

Dass die beiden aus den verschiedenen Pflanzen dargestellten Alkaloide nicht identisch mit einander sind, ist zweifellos, dass sie aber in sehr naher Beziehung zu einander stehen, kann wohl angenommen werden. Das Gleiche auch für die Gerbsäuren gilt, glaube ich in genügender Weise dargethan zu haben. Es bestätigt sich

hierin die von Dragendorff in dem schon oben wiederholt angeführten Aufsätze „über die Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen“ ausgesprochene Ansicht, „dass es nicht ein und dieselben chemischen Individua sind, welche den Wegweiser für die botanische Verwandtschaft abgeben, sondern ein und dieselbe Atomgruppe, die in besonders charakteristischen Bestandtheilen einzelner Pflanzen vorkommt“.

Durch die Anzahl ihrer Spaltungsproducte stellen sich die von mir untersuchten Gerbsäuren allen anderen bis jetzt bekannten fern, dass sie jedoch in diesem Verhalten überhaupt vereinzelt stehen, glaube ich bezweifeln zu müssen. Es fehlte bis vor kurzer Zeit an einer Methode Gerbsäuren von der Leichtzersetzlichkeit der meinigen darzustellen und nur dem Umstande, das Loewe in dankenswerther Weise diesem Uebelstande abgeholfen hat, habe ich es zuzuschreiben, dass mir die Darstellung überhaupt gelang. Da jedoch die von mir isolirten Gerbsäuren auch in der Zersetzlichkeit keiner bis jetzt bekannten gleichkommen, so liegt die Annahme nahe, dass die Leichtzersetzlichkeit mit der Grösse des Moleküls, resp. der Anzahl der Spaltungsproducte wächst und dass man bei Anwendung der älteren Darstellungsmethoden nur Zersetzungsproducte erhielt, wo man Gerbsäure erwartete.

Bei dem Versuche sich ein Bild über die chemische Constitution der Gerbsäuren der Nymphaeaceen zu verschaffen, kommt man zu der Annahme eines sehr complicirt zusammengesetzten Moleküls, wie es uns beispielsweise in manchen Flechtenstoffen „der Erythrinsäure etc.“ vorliegt.

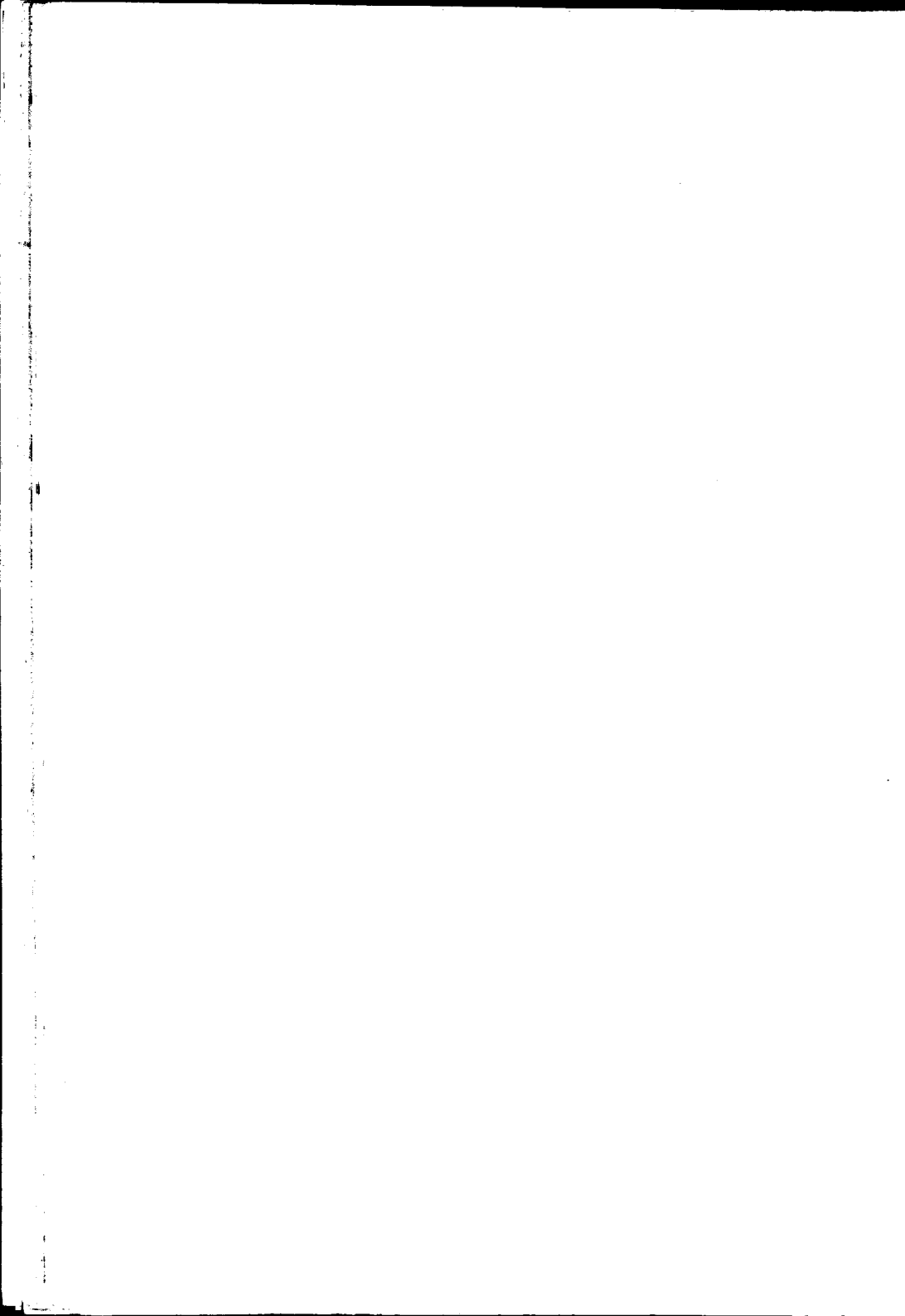
Betrachtet man die Spaltungsproducte der Nymphaeagerbsäure näher, so findet man in zweien derselben „der

Ellagsäure und Gallussäure“ ausgesprochene Säuren, während die beiden andern „die Muttersubstanz des phlobaphenartigen und des viridinsäureartigen Körpers“ eher den Eindruck von Alcoholen oder doch Phenolen machen, da im Allgemeinen die organischen Säuren eine derartige Oxydationsfähigkeit nicht zeigen, ausserdem die Oxydation bei jenen deutlich in 2 Phasen verläuft, deren Endproducte Säuren, deren Zwischenproducte daher wahrscheinlich Aldehyde sind. Es liegt nun die Annahme nahe, dass die beiden Säuren in der Weise aller Anhydride mit einander verkettet sind und dass ferner jede derselben ein Wasserstoff, oder eine derselben zwei Wasserstoff durch je ein Alcoholradical substituirt hat, welches durch Einfluss des Wassers und der Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur abgespalten wird.

Eine solche Annahme erklärt ferner den Umstand dass die Zersetzung der Gerbsäure in der Essigaetherlösung in nicht bemerkbarer Weise, in wässriger Lösung dagegen sehr schnell vor sich geht. Die Radicale bedürfen eben des Wassers um sich von einander loszulösen und in einem Falle in die betreffenden Säuren, im andern Falle in die Alkohole überzugehen.

Es liegt mir ferne hierbei etwas Anderes als eine blossе Muthmaassung aussprechen zu wollen, man hat es hier zum Theil mit Körpern zu thun, die wegen ihrer grossen Begier Sauerstoff aufzunehmen über ihre Constitution wohl kaum jemals etwas anderes als blossе Muthmaassungen zulassen werden.

---

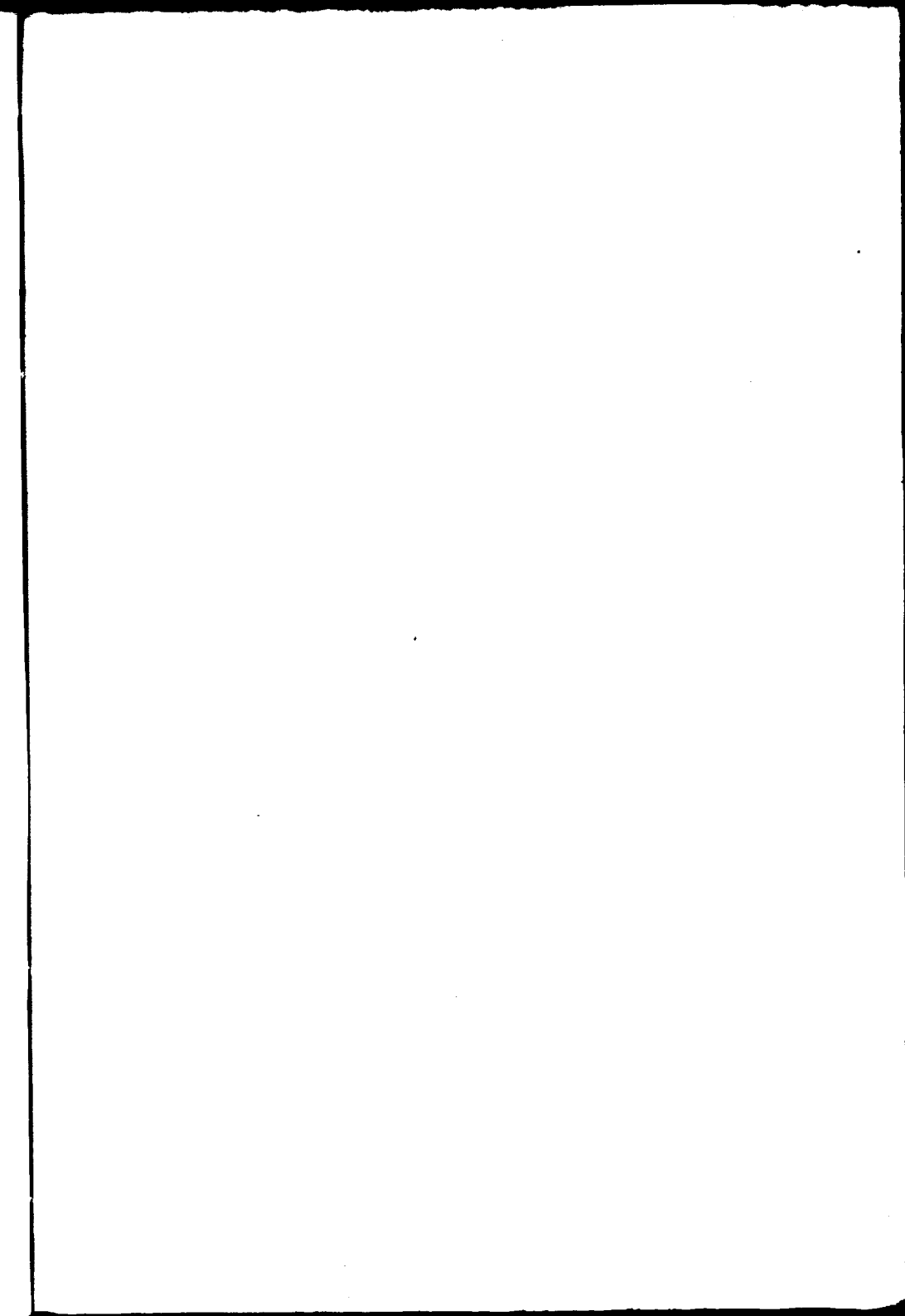


## Thesen.

1. Die Brauchbarkeit der Gerbmaterialeu hängt nicht von Leimniederschlägen ab, welche durch Gerbsäure selbst hervorgebracht werden, sondern durch Substanzen, die ihr nahe stehen und durch sie in Lösung gebracht werden, an und für sich jedoch in Wasser unlöslich sind.
2. Das Eingreifen des Menschen verhindert die Entstehung höher organisirter Typen unter den baumartigen Gewächsen.
3. Das Vorkommen der praeformirten Gallussäure in den Pflanzen muss durch pathologische Zustände in denselben erklärt werden.
4. Die neue Auflage der russischen Pharmacopöe hat mit Unrecht die ältere Vorschrift für unguentum leniens verworfen.
5. Phenole mit mehr als drei an den Benzolkern gebundenen Hydroxylen entstehen wahrscheinlich unter den Spaltungsproducten der Gerbsäuren, entziehen sich jedoch durch überaus leichte Oxydirbarkeit der Untersuchung.
6. Pharmacopöen und Aerzte sollten sich bei Flüssigkeiten statt des Grammgewichtes so viel wie möglich des Maasses bedienen.

7. Die Gerbsäure vermittelt den Transport der Harze zwischen den einzelnen Zellen.
8. Pharmacognostische Systeme, welche die chemischen Bestandtheile der Drogen zur Grundlage haben, sind unzweckmässig.
9. Zwischen den Gerbsäuren und Phlobaphenen steht eine Gruppe von Körpern, wie sie in der unlöslichen Eichengerbsäure Loewe's vorliegt, die jedoch wegen unzureichender Trennungsmethoden von der eigentlichen Gerbsäure sich bis dahin der Untersuchung entzogen hatten.





10391